

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## BAND CXI.

I. *Ueber das Unterschwefelniob;*  
*von Heinr. Rose.*

Das Unterschwefelniob kann auf ähnliche Weise wie das Schwefelniob nach verschiedenen Methoden erhalten werden. Die Unterniobsäure ist eben so leicht, und wohl noch leichter reducirbar als die Niobsäure.

1. Unterschwefelniob durch Behandlung der Unterniobsäure vermittelt  
Schwefelkohlenstoff erhalten.

Es wurde die Unterniobsäure angewandt, welche aus den Columbiten erhalten, und durch Behandlung mit Schwefelnatrium von jeder Spur von Zinn und Wolfram befreit worden war.

Die gegläute Säure wurde in einem Platinschiff in eine Glasröhre gebracht, und diese vermittelt eines Kohlenfeuers zur Rothglühhitze gebracht. Der Schwefelkohlenstoffdampf wurde durch einen Strom von trockenem Wasserstoffgase, welches durch eine Retorte mit Schwefelkohlenstoff geleitet wurde, in das Glasrohr geführt. Dadurch wurde schon bei gewöhnlicher Temperatur so viel von dem Dampfe desselben verflüchtigt, als nöthig war, um aus der Säure die Schwefelverbindung zu erzeugen. Bisweilen wurde die Retorte sehr gelinde erwärmt, um die Menge des Schwefelkohlenstoffdampfes noch zu vermehren.

Es zeigten sich während der Operation, die bei starker Rothglühhitze ausgeführt wurde, keine Spuren von ausgeschiedenem Schwefel. Nach zwei Stunden war die Unterniobsäure vollständig und ganz gleichförmig schwarz gewor-

den. 5,568 Grm. der Säure gaben 6,050 Grm. der Schwefelverbindung oder 100 Theile der ersteren gaben 108,7 Theile Unterschwefelnio. *108,7*

Um zu sehen, ob bei wiederholtem Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf und bei anderen Temperaturen eine Gewichtsveränderung der Schwefelverbindung stattfinden könne, wurde dieselbe in eine Kugelhöhre gebracht, und wiederum Schwefelkohlenstoffdampf mittelst eines Stromes von Wasserstoffgas darüber geleitet, während die Schwefelverbindung in der Glaskugel einer weit geringeren Hitze ausgesetzt wurde, als zuvor in der Glashöhre.

Die entweichenden Gasarten wurden in Kalkwasser geleitet. Es entstand dadurch aber keine Trübung von kohlensaurer Kalkerde, ein Beweis, daß die Verwandlung der Säure in die Schwefelverbindung schon zuvor vollständig geschehen war. Als indessen das ausströmende Gas in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Ammoniak gesetzt worden, geführt wurde, entstand sogleich ein starker Niederschlag von Schwefelblei. Es hatte sich also Schwefelwasserstoffgas gebildet, aber bei der angewandten Temperatur hatten sich keine Spuren von Schwefel abgeschieden.

Da Schwefelkohlenstoff in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, die mit Ammoniak versetzt worden, kein Schwefelblei bildet, so hatte sich also durch die Gegenwart von Wasserstoff aus Schwefelkohlenstoff Schwefelwasserstoff gebildet. Als Schwefelkohlenstoffdampf mittelst eines Wasserstoffgasstromes durch eine leere Glashöhre in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd geleitet wurde, erzeugte sich in dieser kein Schwefelblei, welches aber sogleich entstand, als die Glashöhre erhitzt wurde. Die Menge des erzeugten Schwefelwasserstoffs war jedoch nicht so bedeutend, als vorher, wo der Strom des Gases über die erhitzte Schwefelverbindung geleitet wurde, die durch die vermehrten Berührungspunkte die Zersetzung der Gase befördern mußte. Es wurde nicht weiter untersucht, welche Zersetzung der Schwefelkohlenstoff erlitten hatte. Da sich aber während des Versuchs keine Kohle abgeschieden hatte, so mußte

sich vielleicht ein gasförmiger Kohlenwasserstoff gebildet haben.

Das Gewicht des Unterschweifelniobs hatte durch die Erneuerung der Behandlung bei niedrigerer Temperatur bedeutend zugenommen.

Der Versuch wurde aber noch weiter fortgesetzt, indem nach dem völligen Erkalten in dem Gasstrome das Wasserstoffgas mit Kohlensäuregas vertauscht und auf ähnliche Weise wie jenes durch Schwefelkohlenstoff geleitet wurde. Bei der ersten und gelindesten Erwärmung der Schwefelverbindung zeigte sich sogleich eine starke Abscheidung von Schwefel. Das Glühen der Schwefelverbindung in dem Gasstrome wurde eine Stunde hindurch fortgesetzt, während welcher Zeit der in bedeutender Menge sich abgeschiedene Schwefel durchs Erhitzen fortgetrieben werden mußte. Durch diese Behandlung hatte das Gewicht der Schwefelverbindung wiederum zugenommen. Ein Gasgemenge von Kohlensäuregas und Schwefelkohlenstoff durch eine leere Glasröhre getrieben, setzt ebenfalls Schwefel ab, wenn diese erhitzt wird, aber nicht in der Menge, als bei der Einwirkung dieses Gasstromes auf die erhitzte Schwefelverbindung. Es bildet sich hier also Kohlenoxydgas unter Absetzung von Schwefel.

Endlich wurde der Schwefelkohlenstoffdampf mittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas über die erhitzte Schwefelverbindung geleitet. Beim ersten gelinden Erwärmen der Glaskugel fand eine Abscheidung von Schwefel statt, stärker noch als bei Anwendung von Kohlensäuregas. Das Gewicht von Unterschweifelniob hatte wiederum zugenommen. Die Operation wurde so lange wiederholt, bis das Gewicht der Schwefelverbindung ziemlich unverändert blieb, wobei auch endlich die Abscheidung des Schwefels fast ganz aufhörte.

Das Gewicht der Schwefelverbindung war 6,260 Grm. und 100 Theile Unterniobsäure hatten nun 112,4 Theile der Schwefelverbindung geliefert, also mehr als bei geringerer Hitze erhalten wurde.

Der Versuch wurde wiederholt, indem reiner Schwefelkohlenstoffdampf, ohne mit einer anderen Gasart gemengt zu seyn, über Unterniobsäure geleitet wurde. Die Säure wurde in einer Kugelhöhre, also bei einer möglichst niedrigen Rothglühhitze erhitzt, als der Dampf des Schwefelkohlenstoffs mit ihr in Berührung kam. Schon bei der ersten Einwirkung der Hitze wurde die Säure sogleich auf der Oberfläche grau, und es erfolgte eine Abscheidung von Schwefel, die auch während der ganzen Operation sich zeigte, gegen das Ende derselben schwächer wurde, aber ganz aufhörte als sie beendet, und die Säure sich vollkommen in tief schwarzes Unterschweifelnio b verwandelt hatte. 2,130 Grm. Unterniobsäure gaben 2,398 Grm. der Schwefelverbindung, also 100 Theile der Säure 112,6 Theile von letzterer. Wenn daher die Säure bei geringerer Rothglühhitze mit Schwefelkohlenstoff behandelt wurde, entweder mit dem Dampfe allein, oder wenn man ihn gemengt in einem Strome von Wasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffgas über die erhitzte Säure leitet, so ist vorausgesetzt, daß die Zersetzung eine vollständige, dieselbe im Hundert zusammengesetzt aus:

	I.	II.
Niob	71,39	71,31
Schwefel	28,61	28,69
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Ist hingegen die Unterniobsäure bei höherer Temperatur, bei stärkerer Rothglühhitze mit Schwefelkohlenstoff behandelt worden, so besteht die erhaltene Schwefelverbindung aus:

Niob	73,86
Schwefel	26,14
	<u>100,00.</u>

Sowohl beim Schwefeltantal, als auch beim Schwefelnio b habe ich ausführlich erwähnt, daß diese Schwefelverbindungen den Säuren, aus denen sie dargestellt, nicht entsprechend zusammengesetzt sind, weil jene bei den Temperaturen, bei denen sie erzeugt worden sind, Schwefel abgeben. Die



Abscheidung des Schwefels nimmt man wahr, wenn die Unterniobsäure auch nur bei mäßiger Rothglühhitze mit reinem Schwefelkohlendampf behandelt wird, und hört auf, wenn die Säure vollständig in die Schwefelverbindung umgewandelt worden ist. Man kann keine Schwefelabscheidung wahrnehmen, wenn der Dampf des Schwefelkohlenstoffs mittelst eines Stromes von Wasserstoffgas über die Säure geführt wurde; es bildet sich dann Schwefelwasserstoffgas, das um so weniger bei Rothglühhitze sich zersetzt und Schwefel abscheidet, je mehr es mit freiem Wasserstoffgase gemengt ist.

Die Unterniobsäure wird wie die Niobsäure schon bei Rothglühhitze durch Schwefelkohlenstoff vollständig in die Schwefelverbindung verwandelt, was bei der Tantalsäure erst beim Weifsglühen möglich ist. Es wurden aber noch mehrere Untersuchungen angestellt, um auch bei Weifsglühitze die Unterniobsäure mittelst des Schwefelkohlenstoffs in die Schwefelverbindung zu verwandeln. Gewogene Quantitäten von Unterniobsäure wurden auf einem Porcellanschiff in einer Porcellanröhre bis zur Weifsglühitze erhitzt, während Schwefelkohlenstoffdampf mittelst eines Stromes von Wasserstoffgas darüber geleitet wurde.

	gram		gram
I.	1,685 Unterniobsäure	1,830 d. Schwefelverbindung	
II.	2,071       "       "	2,279       "       "	
III.	2,191       "       "	2,336       "       "	

Es gaben also nach

I.	100 Th. Unterniobsäure	108,60 der Schwefelverbindung
II.	100       "       "	110,04       "       "
III.	100       "       "	109,72       "       "

Die Schwefelverbindungen sind also von den drei Versuchen von folgender Zusammensetzung im Hundert:

	I.	II.	III.
Niob	73,93	72,97	73,16
Schwefel	26,07	27,03	26,24
	100,00.	109,00.	100,00.

Diese verschiedene Zusammensetzung der Schwefelver-

bindungen rührt unstreitig davon her, daß nach dem Erhitzen die verschiedenen Verbindungen nicht gleichmäßig im Schwefelkohlenstoffdampfe erkalteten, sondern die eine früher, die andere später, und sich dann mit weniger oder mehr Schwefel verbinden konnten. Uebrigens sind diese durch Weißglühhitze erhaltenen Schwefelverbindungen wesentlich eben so zusammengesetzt, wie die in starker Rothglühhitze erhaltenen.

Es ist schwer über die rationelle Zusammensetzung der erhaltenen Schwefelverbindungen zu entscheiden. Die der Unterniobsäure analoge Schwefelverbindung ist  $\text{Nb}^2\text{S}^3$ , wenn diese einen Theil ihres Schwefels verliert, kann sie sich in  $\text{NbS}$  verwandeln. Nimmt man Verbindungen beider Schwefelungsstufen in dem erhaltenen Schwefelnickel an, so ist das bei niederer Rothglühhitze erhaltene vielleicht  $\text{NbS}^3 + 3\text{NbS}$ , und das bei starker Rothglühhitze und bei Weißglühhitze erhaltene  $\text{NbS}^3 + 7\text{NbS}$ . Der Berechnung nach wären diese im Hundert zusammengesetzt aus:

Niob	71,78	73,33
Schwefel	28,22	26,67
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Das erhaltene Unterschweifelnickel ist ein ganz schwarzes Pulver. Durchs Reiben in einem kleinen Agatmörser nimmt es einen starken metallischen Glanz an. Es zeigt dann eine stahlgraue Farbe, aber nie eine messinggelbe, wie das Schwefeltantal. Es ist ein guter Leiter der Elektricität.

Das Unterschweifelnickel wird durch *Chlorwasserstoffsäure*, selbst beim Kochen nicht angegriffen. *Salpetersäure* greift es beim Erhitzen, jedoch etwas schwer an, und verwandelt es in weiße Unterniobsäure. Es scheint der Schwefel gleichzeitig mit dem Nickel oxydirt zu werden. Königswasser oxydirt das Unterschweifelnickel ebenfalls zu weißer Unterniobsäure.

Von verdünnter *Schwefelsäure* wird es auch beim Erhitzen nicht angegriffen. Es erfolgt erst ein Angriff, wenn so weit abgedampft wird, daß ein Theil der Schwefelsäure sich verflüchtigt. Es verwandelt sich dann das Unterschwe-

felnio in eine weiße Masse von schwefelsaurer Unterniobsäure, welche sich in vielem Wasser klar auflöst; aus der Lösung wird indessen die Unterniobsäure durchs Erhitzen gefällt.

Von *Fluorwasserstoffsäure* wird das Unterschweifelnio angegriffen, jedoch schwer selbst beim Erhitzen. Es löst sich Unterniobsäure in der Fluorwasserstoffsäure auf; das Ungelöste ist unverändertes Unterschweifelnio.

Wird Unterschweifelnio mit *Iod* und Wasser gekocht, so wird es nicht angegriffen. Wenn man durch Auswaschen mit Alkohol das Iod vollständig entfernt hat, so ist das Unterschweifelnio unverändert zurückgeblieben. Wird es mit Iod zusammengeschmolzt, so wird es ebenfalls nicht zersetzt. Man kann das Iod vom Schwefelmetall durch Sublimation trennen; wäscht man es dann mit Alkohol aus, so bleibt es ganz unverändert zurück.

Wird das Unterschweifelnio mit einer Lösung von *Schwefelkalium* gekocht, so wird es nicht angegriffen. Wird es mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzt, so erhält man Schwefelkalium und unterniobsaures Kali. Die geschmolzte Masse ist durch Schwefelkalium roth, wird sie mit Wasser übergossen, so löst sich alles auf, bis auf etwas schwarzes Schwefelsilber. Aus der Lösung wird durch Säuren Unterniobsäure gefällt.

Wird das Unterschweifelnio mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron zusammengeschmolzt, und die geschmolzte Masse mit Wasser behandelt, so löst sich Schwefelnatrium auf, während unterniobsaures Natron ungelöst bleibt.

Wird das Unterschweifelnio, wenn es in einer Kugelhöhle bei nicht zu hoher Temperatur vermittelst Schwefelkohlenstoffs erhalten worden, in derselben Kugelhöhle lange Zeit mit Wasserstoffgas bei Rothglühhitze behandelt, so verliert er eine bedeutende Menge von Schwefel, ungefähr den dritten Theil, welcher als Schwefelwasserstoffgas entweicht, und verwandelt sich in eine niedrige Schwefelungsstufe des Niobs.

1,229 Grm. des Unterschweifelniobs wurden zwei Stunden hindurch in einer Kugelhöhre geglüht, während Wasserstoffgas darüber geleitet wurde. Sie verloren dadurch 0,113 Grm. Es wurde ferner noch zwei Stunden hindurch das Wasserstoffgas bei Rothglühhitze über die Schwefelverbindung geleitet; das Gewicht derselben veränderte sich aber dadurch nicht. Die Schwefelverbindung hatte also durch die Behandlung mit Wasserstoffgas 9,19 Proc. Schwefel verloren. Nehmen wir an, sie wäre, wie das so eben vorher erwähnt worden, nach der Formel  $\text{NbS}^3 + 3\text{NbS}$  zusammengesetzt, und enthielte 28,22 Proc. Schwefel, so wäre ungefähr der dritte Theil des Schwefels in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas verflüchtigt worden, und der Rückstand mußte dann weniger Schwefel enthalten, als selbst der Verbindung  $\text{NbS}$  entspräche. Sie wäre im Hundert zusammengesetzt aus

Niob	79,04
------	-------

Schwefel	20,96
----------	-------

	<u>100,00.</u>
--	----------------

Es entspricht dies am besten einer Verbindung aus 4Nb mit 3S, oder dem Unterschweifelniob  $\text{NbS}^3$ , welches die Hälfte seines Schwefelgehaltes verloren hat. Im Hundert wäre ein solches der Berechnung nach zusammengesetzt aus:

Niob	80,27
------	-------

Schwefel	19,73
----------	-------

	<u>100,00.</u>
--	----------------

Der Versuch wurde mit einer neuen Menge von Unterschweifelniob wiederholt. Durch die Behandlung mit Wasserstoffgas verloren 0,451 Grm. in einer Kugelhöhre bei Rothglühhitze 0,050 Grm. oder 9,98 Proc. Schwefel, was nahe mit dem Resultat des vorigen Versuchs übereinstimmt.

Zu dem Unterschweifelniob des ersteren Versuchs war eine Unterniobsäure angewandt worden, wie sie unmittelbar aus dem Columbit erhalten worden war. Die Säure hingegen, aus der die Schwefelverbindung für den zweiten Versuch dargestellt worden war, war aus Unterniobchlorid bereitet worden.

Wird das Unterschweifelnio bei Zutritt der Luft geglüht, so verbrennt es mit Schwefelflamme und verwandelt sich in Unterniobsäure, die dasselbe Gewicht zeigt, wie die Säure, welche zur Bereitung des Unterschweifelnio angewandt worden. Wenn ein Verlust stattfindet, so rührt derselbe nur von Fehlern des Versuchs, oder aus Ursachen her, welche ich früher bei der Verwandlung des Schwefelnio in Niobsäure durch Röstung angedeutet habe <sup>1)</sup>. Als Unterniobsäure durch Schwefelkohlenstoff bei der Weisglühhitze in Unterschweifelnio verwandelt worden, hatten bei dem zweiten Versuche (S. 197) 2,071 Grm. Unterniobsäure 2,279 Grm. Unterschweifelnio geliefert. Als diese beim Zutritt der Luft geglüht worden, zuletzt vorsichtig in einer Atmosphäre von kohlen saurem Ammoniak, so wurden 2,070 Grm. Säure erhalten, also dieselbe Menge, die zur Darstellung der Schwefelverbindung angewandt worden waren.

Es sind diese Resultate beachtenswerth, denn sie zeigen, daß das Schwefelnio und das Unterschweifelnio, wenn auch das Niob in jedem sich mit verschiedenen Mengen von Schwefel verbinden kann, sich beinahe wie Schwefelverbindungen zweier verschiedener Metalle zu verhalten scheinen. Denn das Schwefelnio giebt bei der Verbrennung Niobsäure, das Unterschweifelnio hingegen Unterniobsäure. Wir kennen nicht zwei Schwefelverbindungen eines anderen Metalls, die ein ähnliches Verhalten zeigen. Wenn man das Niob mit dem Zinn vergleicht, das als höchstes Oxyd Aehnlichkeit mit den Säuren des Niobs hat, so ist bekannt, daß sowohl das schwarze als auch das gelbe Schwefelzinn, so wie die Zwischenstufen derselben, beim Rösten sich alle in Zinnoxid verwandeln.

Da mir dieser Gegenstand von großer Wichtigkeit erschien, so sind noch Versuche angestellt worden, bei denen, wie bei ähnlichen Versuchen über die Umwandlung der Niobsäure in Schwefelnio und des erhaltenen Schwefelnio wiederum in Niobsäure, auf das spezifische Gewicht

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 426.

der durch Rösten erhaltenen Säuren Rücksicht genommen wurde <sup>1)</sup>).

Es wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt, die eine mit einer Unterniobsäure, welche unmittelbar aus den Columbiten bereitet worden war, die andere mit einer Unterniobsäure, welche ich aus dem weissen Unterniobchlorid dargestellt hatte.

#### Unterniobsäure aus den Columbiten.

3,339 Grm. Unterniobsäure von der Dichtigkeit 6,443 wurden zwei Stunden hindurch in einer Kugelhöhre bei schwacher Rothglühhitze mit Schwefelkohlenstoffdampf behandelt, der vermittelt Kohlensäuregas über die Säure geleitet wurde. Es wurden 3,356 Grm. einer schwarz grauen Masse erhalten, die indessen nur zum Theil aus Unterschweifelnob bestand, (100 Theile der Säure hatten sich nur bis zu 100,5 Th. vermehrt) und die verbraucht 3,335 Grm. Unterniobsäure lieferten.

3,305 Grm. dieser Säure wurden vier Stunden hindurch bei einer stärkeren Rothglühhitze vermittelt einer Lampe in einer Glasröhre den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs, der durch Kohlensäuregas darüber geleitet wurde, ausgesetzt. Es wurde ein graues Unterschweifelnob erhalten, das indessen beim Umschütteln weifsliche Stellen zeigte; die Umwandlung in Unterschweifelnob war daher noch nicht ganz vollendet. Es wurden 3,350 Schwefelnob erhalten, die durch Verbrennung 3,295 Grm. Unterniobsäure lieferten (Der kleine Verlust rührte davon her, dafs die Oxydation nicht in der Glasröhre selbst geschehen konnte). Die erhaltene Säure zeigte ein spec. Gewicht von 5,011, die Dichtigkeit hatte sich also bedeutend vermindert.

2,565 Grm. dieser durch Verbrennung erhaltenen Unterniobsäure wurden in einem Schiffchen in einer Porcellanröhre vier Stunden hindurch einer Weissglühhitze ausgesetzt, während Schwefelkohlenstoffdampf durch Kohlensäuregas darüber geleitet wurde; die gänzliche Erkaltung

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 429.

fand in einem Strome von Kohlensäuregas allein statt. Es wurden 2,786 Grm. Unterschweifelnio b von schwarzer Farbe erhalten, an einigen Stellen hatte es eine Broncefarbe. Durch das Verbrennen desselben wurden 2,523 Grm. Unterniob-säure erhalten. (Die Verbrennung geschah nicht im Porcellanschiffe selbst, daher der Verlust.) Die erhaltene Säure hatte die geringe Dichtigkeit 4,832. 100 Theile Unterniob-säure hatten 108,3 Theile Unterschweifelnio b gegeben, welches bestand aus

Niob	73,90
Schwefel	26,20
	<u>100,00.</u>

2,485 Grm. der erhaltenen Unterniobsäure wurden wiederum während  $2\frac{1}{2}$  Stunden bei einer Weisglühhitze in einem Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs ausgesetzt, welche aber diesmal vermittelt Schwefelwasserstoffgas darüber geleitet wurden. Das Ganze erkaltete aber in einem Strome von Kohlensäuregas. Das erhaltene Unterschweifelnio b wog 2,753 Grm.; es hatten also 100 Theile der Säure 110,7 Theile der Schwefelverbindung gegeben, welche aus

Niob	72,47
Schwefel	27,53
	<u>100,00</u>

bestand. Das Porcellanschiff war zwar etwas schwarz geworden, wurde aber durchs Glühen wieder weiß. Die Oxydation des Unterschweifelnio bs geschah diesmal im Schiffchen selbst; es fand daher kein Verlust statt, und es wurde daher eben so viel Unterniobsäure wieder erhalten, als angewandt worden, nämlich 2,845 Grm. Diese Säure hatte aber an Dichtigkeit zugenommen, ihr specifisches Gewicht war 5,037 Grm.

Die erhaltene Unterniobsäure wurde endlich in einem Porcellantiegel vermittelt eines Gebläses  $\frac{3}{4}$  Stunden hindurch der Weisglühhitze ausgesetzt, während Schwefelkohlenstoffdampf wiederum durch Schwefelwasserstoffgas in den Tiegel geleitet wurde; das Ganze erkaltete in Kohlensäure-



gas. Das erhaltene Schwefelniob war grau. Es wurde durch diese Operation an Gewicht gerade eben so viel Unterschwefelniob erhalten, als Säure angewandt worden, und da die Verbrennung der erzeugten Schwefelverbindung in demselben Porcellantiegel geschah, so wurde auch eben so viel Unterniobsäure erhalten als angewandt wurde. Es wurden 2,443 Grm. Unterniobsäure angewandt, daraus 2,443 Grm. Unterschwefelniob erhalten, welche wiederum durch Verbrennung 2,443 Grm. Unterniobsäure lieferten. Die Schwefelverbindung mußte im Fall, daß sie rein war, zusammengesetzt seyn aus:

Niob 80,27

Schwefel 19,73

100,00.

Es konnte aber nicht zweifelhaft seyn, daß sie unrein war, und daß sie nicht eingemengte Säure enthielt. Die Dichtigkeit der erhaltenen Säure hatte sich vergrößert, sie war 5,204 Grm.

Unterniobsäure aus dem Unterniobchlorid dargestellt.

Ueber 1,855 Grm. dieser Säure von einem specifischen Gewichte von 5,177 wurden in einer Glasröhre vier Stunden bei Rothglühhitze Schwefelkohlenstoffdämpfe vermittelst Kohlensäure geleitet. Die Säure nahm langsam eine dunkelgraue Farbe an; beim Umschütteln zeigten sich noch einige weißte Stellen; die Umwandlung der Säure in Schwefelmetall war daher keine vollkommene. Es wurden auch nur 1,914 Grm. der Schwefelverbindung erhalten; durchs Rösten wurden 1,847 Grm. Unterniobsäure wieder erzeugt. (Der kleine Verlust rührt unstreitig davon her, daß die frisch geglühte Unterniobsäure beim Einschütten in die Glasröhre etwas Wasser angezogen hatte; auch zeigte sich beim ersten Erhitzen der Röhre etwas Wasser). Das specifische Gewicht der Säure hatte sich vermindert, es war 5,091.

Die erhaltene Säure wurde in einem Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre 4 Stunden hindurch einer Weis-

glühhitze ausgesetzt, während Schwefelkohlenstoffdämpfe durch Kohlensäuregas darüber geleitet wurden. Das Ganze erkaltete in einem Strome von Kohlensäuregas. Das erzeugte Unterschweifelnio b hatte eine schwarze Farbe, zeigte an einigen Stellen eine Broncefärb e, und war deutlich krystallinisch. 1,840 Grm. der Unterniobsäure erzeugten 1,998 Grm. Unterschweifelnio b, und diese gaben wiederum durchs Rösten 1,800 Grm. Unterniobsäure, welche das specifische Gewicht 4,860 hatte.

Das erzeugte Unterschweifelnio b hatte die Zusammensetzung:

Niob 78,88

Schwefel 21,12

100,00

und 100 Th. der Unterniobsäure gaben 110,9 Th. Unterschweifelnio b.

Die durch Rösten erhaltene Säure wurde in einem Porcellanschiff 2½ Stunden hindurch bei Weisglühhitze der vereinten Wirkung des Schwefelkohlenstoff- und des Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt; das Ganze erkaltete darauf in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas. 1,794 Grm. der angewandten Unterniobsäure gaben 1,984 Grm. Unterschweifelnio b. Diese wurden durchs Rösten in Unterniobsäure verwandelt, und da das Rösten im Porcellanschiffchen selbst geschah, so hatte kein Verlust dabei stattgefunden; es wurden genau wiederum 1,794 Grm. Unterniobsäure erhalten. Diese zeigten das specifische Gewicht 5,047.

Das erhaltene Unterschweifelnio b war von blau-schwarzer Farbe; das Schiffchen war auferhalb etwas grau (von ausgeschiedener Kohle), beim Glühen an der Luft wurde es indessen vollständig weiß. Das erhaltene Schwefelnio b hatte die Zusammensetzung:

Niob 72,58

Schwefel 27,42

100,00

und 100 Th. der Säure hatten 110,3 Th. Unterschweifelnio b gebildet.

Endlich noch wurde die zuletzt erhaltene Unterniobsäure in einem Porcellantiegel  $\frac{3}{4}$  Stunden hindurch vermittelst eines Gebläses einer Weißglühbitze ausgesetzt, während wiederum gemeinschaftlich Schwefelkohlenstoff- und Schwefelwasserstoffgas durch den Tiegel geleitet wurde. Derselbe erkaltete aber in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas. Aus 1,779 Grm. der Unterniobsäure wurden 1,957 Grm. Unterschweifelnio von blauschwarzer Farbe erhalten, und da diese in dem Porcellantiegel selbst darauf wiederum geröstet wurden, so gaben sie genau die Menge der angewandten Säure, nämlich 1,779 Grm. Die Dichtigkeit derselben war aber bedeutend erhöht worden, denn das spezifische Gewicht der erhaltenen Unterniobsäure war 5,204.

Die Zusammensetzung des Schwefelniohs war:

Niob	72,97
Schwefel	27,03
	<hr/> 100,00

und 100 Th. der Säure hatten 100 Th. Unterschweifelnio erzeugt.

Bei diesen Versuchen über die Umwandlung der Unterniobsäure, sowohl der Säure, die unmittelbar aus den Columbiten dargestellt worden war, so wie auch der aus dem Unterniobchlorid bereiteten, in Unterschweifelnio und der erzeugten Schwefelverbindung wiederum in Unterniobsäure, wurden behufs der Erzeugung der Schwefelverbindung immer zwei Schiffchen, das eine mit Unterniobsäure aus den Columbiten, das andere mit einer Säure aus dem Chloride gemeinschaftlich in dieselbe Porcellanröhre gebracht, und also derselben hohen Temperatur ausgesetzt.

So verschieden nun auch die spezifischen Gewichte der Unterniobsäure sind, je nach der Temperatur, der dieselbe angesetzt gewesen ist, so zeigt sich doch eine merkwürdige Uebereinstimmung zwischen den Dichtigkeiten der Unterniobsäure, wenn dieselbe durchs Rösten aus einem Unterschweifelnio bereit wird, das bei einer möglichst gleichen Temperatur dargestellt worden war.

Um dies leicht übersehen zu können, stelle ich die Re-

sultate dieser Versuche über die Dichtigkeit der Unterniob-  
säure neben einander, und füge noch die über die Niob-  
säure hinzu, welche bei einer ähnlichen Versuchsreihe er-  
halten worden waren <sup>1)</sup>).

Dichtigkeiten		
der Unterniobsäure		der Niobsäure.
aus den Columbiten.	aus Unterniobchlorid.	
6,443	5,177	6,175
5,011	5,091	6,0405
4,882	4,860	5,683
5,037	5,047	5,680
5,204	5,204	5,869
		5,732

Ich muß hier bemerken, daß zu den Versuchen über die  
Unterniobsäure aus den Columbiten zuerst eine Säure ge-  
nommen wurde, welche durch Schmelzen mit zweifach schwefel-  
saurem Kali erhalten worden war. Eine solche hat (wie  
dies auch bei der Tantalsäure der Fall ist) ein sehr hohes  
specifisches Gewicht, das, wie ich dies in einer späteren  
Abhandlung erörtern werde, von der aus dem Chloride  
bereiteten, nie erreicht wird. Die folgenden Dichtigkeiten  
aber sind bei beiden Arten der Unterniobsäure, nachdem  
sie aus Schwefelverbindungen erhalten worden waren, die  
bei ihrer Erzeugung einer möglichst gleichen Temperatur  
ausgesetzt worden waren, sehr ähnlich. Was die Dichtig-  
keiten der Niobsäure betrifft, so sind diese, auch unter  
gleichen Verhältnissen immer größer, als die der Unter-  
niobsäure.

2. Unterschweifelnio durch Behandlung des Unterniobchlorids ver-  
mittelst Schwefelwasserstoff erhalten.

Die Verwandlung des Unterniobchlorids in die Schwe-  
felverbindung geschah auf dieselbe Weise, wie die des  
Tantal- und Niobchlorids.

Während das Niobchlorid durch Schwefelwasserstoff-  
gas schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen wird,  
und selbst das Tantalchlorid bei derselben nach sehr lan-

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 429.

ger Einwirkung sehr schwach zersetzt wird, verändert sich das Unterniobchlorid durch Schwefelwasserstoffgas auch nach mehrstündigem Darüberleiten bei gewöhnlicher Temperatur nicht im mindesten. Durchs Erhitzen geht aber die Zersetzung sehr leicht von statten, und das Chlorid wird schon bei einer niedrigeren Temperatur zersetzt, als bei der, bei welcher er sich zu verflüchtigen anfängt; man erhält daher beinahe die ganze Menge der erzeugten Schwefelverbindung in derselben Röhre und an derselben Stelle, wo das Chlorid sich befand. Die Schwefelverbindung behält die Form des Chlorids; sie ist eben so voluminös wollartig, und von sehr leichtem Gewicht wie dieses. Sie sieht ganz schwarz aus.

Während bei der Zersetzung des Tantal- und Niobchlorids mittelst des Schwefelwasserstoffgases nur Chlorwasserstoffgas entweicht, und sich keine Spur von Wasser bildet, erzeugt sich dasselbe bei der Darstellung des Unterschweifelnibs aus dem Unterniobchlorid, wie dies schon früher bemerkt worden ist.

Es war von Wichtigkeit, die Menge des Wassers zu bestimmen, die sich bei der Verwandlung des Unterniobchlorids in Unterschweifelnib mittelst Schwefelwasserstoffgas bildet. Es geschah dies auf folgende Weise: In die weite Röhre, in welcher das Chlorid in die Schwefelverbindung verwandelt werden sollte, wurde zuerst eine ein Fuß lange Schicht von Kupferdrehspähnen gebracht, welche sodann in einem Strome von Wasserstoffgas tüchtig durchgeglüht wurden. Nach dem Erkalten wurde darauf eine gewogene und an beiden Seiten geöffnete Röhre mit Unterniobchlorid eingeschoben, und sodann Schwefelwasserstoffgas darüber geleitet, erst bei gewöhnlicher, und als der ganze Apparat damit angefüllt war, bei erhöhter Temperatur. Der Strom des Gases ging sehr langsam, damit nichts vom Chlorid und seiner Zersetzung sich verflüchtigen konnte. An der Mündung der großen Glasröhre hinter dem Kupfer war eine gewogene Chlorcalciumröhre angebracht, um das gebildete Wasser aufzufangen. Nach

Beendigung der Operation, nachdem nämlich keine Spur von Chlorwasserstoffsäuregas sich mehr entwickelte, und Ammoniak an der Mündung der Chlorcalciumröhre nicht im Mindesten mehr Nebel erzeugte, erkaltete dasselbe das Ganze in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas. Endlich wurde das im Apparat befindliche Schwefelwasserstoffgas durch einen Strom von trockner Luft verdrängt, die Chlorcalciumröhre gewogen und auch die Röhre, in welcher das Chlorid befindlich war, das in die Schwefelverbindung verwandelt worden, nachdem sie von allem Unterschwefelniober gereinigt.

Aus 2,006 Grm. Unterniobchlorid wurden auf diese Weise 0,129 Grm. Wasser erhalten, welche 0,583 Grm. Unterniobsäure entsprechen. Darnach mußte in dem Chlorid 29,05 Proc. Unterniobsäure enthalten seyn.

Dies ist indessen offenbar nicht richtig, und bei weitem zu viel. In den 70,95 Theilen reinem Unterniobchlorid, welche in 100 Theilen des Oxychlorids nach diesem Versuche enthalten seyn mußten, sind nach früher angeführten Angaben 33,95 Theile Chlor enthalten, während nach einem Mittel von 10 Versuchen die Analysen 48,21 Proc. Chlor gefunden haben <sup>1)</sup>.

Aber bei der Bestimmung des Sauerstoffs im Oxychlorid lassen sich bestimmt zwei bedeutende Fehlerquellen nachweisen, wodurch derselbe viel zu groß wird. Wenn Gasarten auf das Vollkommenste getrocknet werden sollen, so pflege ich sie erst durch concentrirte Schwefelsäure und sodann durch eine lange Röhre mit Chlorcalcium zu leiten. Erstere absorbiert die Feuchtigkeit vollständiger und sicherer, als das Chlorcalcium, und wenn nur durch letzteres Salz das Trocknen geschehen ist, so kann man nicht sicher seyn, daß jede Spur von Feuchtigkeit aus dem Gase entfernt wird, wenn dasselbe sehr lange durch das Chlorcalciumrohr geleitet wird. Nun kann aber das Schwefelwasserstoffgas nur durch Chlorcalcium getrocknet werden, da es durch concentrirte Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil zer-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd. 108, S. 277.

setzt wird. Die zweite Fehlerquelle liegt darin, daß durch die Bildung des Schwefelmetalls Schwefel frei wird, was auch, und zwar in einem noch größeren Maasse, der Fall ist, wenn das Schwefelwasserstoffgas einer so hohen Temperatur lange ausgesetzt wird, wie in dem angeführten Versuche. Es sollte zwar durch die lange Schicht von dem bis zur Rothgluth gebrachten metallischem Kupfer, welche zwischen der gewogenen Chlorcalciumröhre und dem Chloride angebracht war, der freie Schwefel und der Schwefel des nicht zersetzten Gases aufgenommen werden; es geschah dieß aber nicht ganz vollkommen, und es war sehr deutlich zu bemerken, daß sich auch Schwefel in der Chlorcalciumröhre absetzte, wodurch das Gewicht derselben vermehrt wurde. Der Wassergehalt und der daraus berechnete Sauerstoff ist daher durch die Gewichtsvermehrung der Chlorcalciumröhre bei weitem größer gefunden worden, als es der in dem Chloride enthaltenen Unterniobsäure entspricht.

Von der erhaltenen Schwefelverbindung gaben 0,509 Grm. durch Glühen beim Zutritt der Luft 0,454 Grm. Säure.

Von der Schwefelverbindung von einer ganz andern Bereitung, welche vor sehr langer Zeit auf die beschriebene Weise dargestellt worden war, gaben 1,112 Grm. durch Glühen an der Luft 1,008 Grm. Säure.

Von einer Schwefelverbindung einer dritten Bereitung wurden von 0,714 Grm. durch Glühen an der Luft 0,630 Grm. Säure erhalten.

Nach diesen drei Versuchen wäre die Zusammensetzung der Schwefelverbindung, wenn die durch Glühen an der Luft erhaltene Säure Unterniobsäure wäre, im Hundert folgende:

	I.	II	III.
Niob	71,71	72,75	70,87
Schwefel	28,29	27,25	29,13
	100,00.	100,00.	100,00.

Wir werden indessen sehen, daß die aus dem Chloride durch Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelverbindung



eine ganz andere ist, als die vermittelt Schwefelkohlenstoff aus der Unterniobsäure dargestellte. Sie ist ein wirkliches Schwefelniob und kein Unterschweifelniob. Die durch Rösten erhaltene Säure ist nämlich Niobsäure und nicht Unterniobsäure, und die Zusammensetzung der drei Schwefelverbindungen ist daher folgende:

	I.	II.	III.
Niob	66,73	67,19	66,53
Schwefel	33,27	32,81	33,47
	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Es stimmt diese Zusammensetzung überein mit der des Schwefelniobs, welches aus dem Niobchlorid vermittelt des Schwefelwasserstoffs erhalten worden ist. Es ist möglich, daß die geringe Menge von Unterniobsäure, welche in dem Unterniobchlorid enthalten ist, und welche durch Schwefelwasserstoffgas in Unterschweifelniob verwandelt wird, einen sehr kleinen Unterschied in der Zusammensetzung bedingt, und daß also eine Schwefelverbindung hervorgebracht wird, welche eine sehr kleine Menge von Schwefel weniger enthält.

Die Richtigkeit dieser Zusammensetzung ergibt sich durch die Untersuchung des Schwefelniobs vermittelt Chlorgas. Obgleich das aus dem Unterniobchlorid durch Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelniob also wesentlich dasselbe ist wie das aus Niobchlorid erhaltene, so wird es doch schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, und überzieht sich mit einem gelben Chlorid, was bei dem aus dem Niobchlorid dargestellten nicht der Fall <sup>1)</sup>). Diefes rührt wohl daher, daß das Unterniobchlorid eine sehr voluminöse Beschaffenheit hat; es verwandelt sich mit Beibehaltung derselben in Schwefelniob, welches also voluminöser ist, als das aus dem Niobchlorid erzeugte Schwefelniob. Die Einwirkung des Chlorgases bei gewöhnlicher Temperatur ist aber nicht so heftig, wie die auf Schwefeltantal, wenn dasselbe nicht bei

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 433.

zu hoher Temperatur dargestellt worden ist <sup>1)</sup>). Durch Erwärmen sublimirt sich das bei gewöhnlicher Temperatur erzeugte Chlorid; es wurde in Wasser geleitet auf dieselbe Weise, wie dies bei der Zersetzung des Schwefeltantals und des Schwefelniobs durch Chlorgas ausführlich beschrieben worden ist. Die weitere Untersuchung wurde so ausgeführt, wie es Bd. 105, S. 434 bei der Zersetzung des Schwefelniobs durch Chlorgas beschrieben ist.

0,864 Grm. des aus dem Unterniobchlorid erhaltenen Schwefelniobs gaben 0,763 Grm. Säure, und 2,059 Grm. schwefelsaure Baryterde. In dieser sind 0,283 Grm. Schwefel enthalten. Nimmt man auf die erhaltene Säure keine Rücksicht, und bestimmt die Menge des Niobs durch den Verlust, so erhält man

Niob	67,25
Schwefel	32,75
	<hr/> 100,00.

Nimmt man aber an, daß die erhaltene Säure Niobsäure sey, eine Annahme, die in so fern immer die richtige seyn muß, wenn man auch auf die Natur der Schwefelverbindung gar keine Rücksicht nimmt, da Chlorgas im Uebermaafs auf die Schwefelverbindung geleitet worden, wodurch nothwendig nur Niobchlorid entstehen mußte, und berechnet daraus die Menge des Niobs, so ist die Zusammensetzung

Niob	66,55
Schwefel	32,75
	<hr/> 99,30.

Nach beiden Annahmen wird die Zusammensetzung der Schwefelverbindung bestätigt, wie sie durchs Glühen derselben beim Zutritt der Luft gefunden wurde.

3. Unterschweifelnio durch Behandlung der Unterniobsäure mittelst Schwefelwasserstoff erhalten.

In der Rothglühhitze und selbst auch in starker wird die Unterniobsäure zwar durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, aber doch nicht ganz vollständig, auch wenn der Ver-

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 589.

such lange fortgesetzt wird. Als die Säure in einer Glasröhre von schwerschmelzbarem Glase in einem Ofen in Kohlenfeuer so stark erhitzt wurde, als es das Glas ertragen konnte, wurde sie langsam schwarz, besonders aber an der Seite, wo das Gas zuströmte. Es bildete sich Wasser, aber zugleich wurde auch Schwefel frei, theils durch Bildung der Schwefelverbindung, theils durch Zersetzung des Gases bei starker Rothglühhitze. Der Versuch wurde 7 Stunden hindurch fortgesetzt, und endlich abgebrochen. Der Theil der erhaltenen Schwefelverbindung, welcher dem einströmenden Gase zunächst lag, war schwarz, der, welcher davon am entferntesten lag, hatte eine grauweiße Farbe. Aber auch ersterer enthielt noch unzersetzte Unterniobsäure, wie sich dieß erwies, als er durchs Glühen an der Luft in Unterniobsäure verwandelt wurde.

In der Weißglühhitze hingegen geschieht eine mehr vollständige, aber, wie es scheint, schwer eine völlige Zersetzung. Es wurde versucht, dieselbe zu benutzen, um durch die Menge des erzeugten Wassers den Sauerstoffgehalt in der Unterniobsäure festzustellen. Die Unterniobsäure, 1,687 Grm. an Gewicht, wurde in einem Porcellanschiff, in einem Windofen der Weißglühhitze ausgesetzt; am Ende des Rohrs befand sich eine gewogene Röhre mit Chlorcalcium, zugleich war aber eine sehr bedeutende Menge von metallischem Kupfer zwischen dem Chlorcalciumrohre und dem Porcellanschiff angebracht. Dasselbe nahm anfangs allen Schwefel des Gases so vollständig auf, daß sich nur Wasser und reines Wasserstoffgas entwickelte. Der Versuch mußte aber so lange fortgesetzt werden, das endlich alles Kupfer in Schwefelkupfer verwandelt wurde, und außer Wasser auch freier Schwefel entwich, von dem ein kleiner Theil, wie man deutlich bemerken konnte, sich in dem Chlorcalciumrohre absetzte. Nachdem endlich der Versuch abgebrochen wurde, hatte sich das Gewicht des letztern um 0,334 Grm. vermehrt. Wenn die Gewichtszunahme in reinem Wasser bestanden hätte, so entspräche dieß einem Sauerstoffgehalt von 19,80 Proc. in der Unterniobsäure. Aber

dieses Resultat ist offenbar nur ein scheinbar richtiges und nur durch zufällige Compensation der verschiedenen Fehlerquellen erzeugt. Ausser durch freien Schwefel hatte wahrscheinlich die Chlorcalciumröhre durch etwas Wasser an Gewicht zugenommen, herrührend durch nicht ganz vollständiges Trocknen des Schwefelwasserstoffgases, das nicht durch concentrirte Schwefelsäure, sondern nur durch Chlorcalcium geleitet werden konnte. Dahingegen war höchst wahrscheinlich Sauerstoff noch in der Schwefelverbindung, denn die Reduction schien keine ganz vollständige gewesen zu seyn. Das Erhitzen bis zur Weisglühhitze dauerte zwar 6 Stunden, aber der Versuch mußte aus den oben angeführten Ursachen abgebrochen werden, als immer noch kleine Mengen von Wasser sich zeigten. Durch die lange dauernde Weisglühhitze war das Porcellanschiff mit der Glasur des Rohres zusammengesintert, und es konnte daher die Schwefelverbindung ihrem Gewicht nach nicht bestimmt werden. Die erhaltene Schwefelverbindung war nicht von so dunkel-schwarzer Farbe, wie die durch Schwefelkohlenstoff erhaltene. Sie leitete zwar sehr gut die Electricität, im Agatmörser gerieben, zeigte sie aber nicht den starken metallischen Glanz, wie die durch Schwefelkohlenstoff erhaltene Verbindung.

4. Unterschweifelniober durch Behandlung des unterniobsauren Natron  
vermittelt Schwefelwasserstoff erhalten.

Wenn man über neutrales unterniobsaures Natron Schwefelwasserstoffgas bei Rothglühhitze leitet, so wird nach und nach die Unterniobsäure in Unterschweifelniober verwandelt, und zwar leichter und vollständiger, als das niobsaure Natron in Schwefelniober übergeht. Während der Operation erzeugt sich Wasser und freier Schwefel; dieselbe wurde so lange fortgesetzt, bis die Bildung derselben aufhörte. Es gehörte dazu bei Anwendung von einigen Grammen des unterniobsauren Natrons ein Darüberleiten des Gases während zweier Tage. Das Salz hatte sich in eine ganz schwarze glänzende und wie es schien krystallinische Masse ver-

wandelt. Wurde dieselbe mit Wasser übergossen, so entwickelte sich dadurch schon etwas Schwefelwasserstoff, aber noch weit mehr als die filtrirte Lösung mit schwefelsaurer Manganoxydullösung vermischt wurde. Sie enthielt keine Unterniobsäure, sondern nur Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium. Die Schwefelverbindung des Niobs, welche bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückblieb, war von ganz dunkelschwarzer Farbe, und unterschied sich wesentlich von der, welche durch Behandlung des niobsauren Natrons mit Schwefelwasserstoffgas sich gebildet hatte, die nur bräunlich war. Aber auch hier hatte das Unterschweifelnio b nicht als Sulphid gewirkt und mit dem Schwefelnatrium kein Schwefelsalz erzeugt.

Ungeachtet der tief schwarzen Farbe des erhaltenen Unterschweifelnio bs enthielt dasselbe noch viel Natron als saures unterniobsaures Natron. 0,732 Grm. gaben nach dem Glühen beim Zutritt der Luft 0,691 Grm. Unterniobsäure. Aber nach dem Schmelzen derselben mit saurem schwefelsaurem Kali wurden daraus nur 0,591 Grm. Unterniobsäure abgeschieden. Die Schwefelverbindung enthält daher 0,100 Grm. oder nicht weniger als 14,47 Proc. Natron.

Als dasselbe Unterschweifelnio b der Einwirkung des Chlorgases unterworfen wurde, fand bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung darauf statt und erst durchs Erhitzen fing die Zersetzung an. Das Chlorid wurde abdestillirt; es blieb aber in der Glaskugel eine bedeutende Menge eines weissen Rückstandes, der mit Wasser ausgewaschen, nicht weniger als 0,8355 Grm. von 1,427 Grm. des angewandten Schwefelnio bs wog und also 58,51 Proc. betrug. Dieser mit Wasser ausgewaschene Rückstand war aber Unterniobsäure, und sie veränderte deshalb auch das Gewicht nicht, als sie mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzt wurde. In dem Waschwasser, das von der Säure abfiltrirt worden, fand sich der Natrongehalt als Chlornatrium. Das saure unterniobsaure Natron war durch Einwirkung des Chlorgases in freie Säure und in Chlornatrium zerlegt worden.

Wird statt des unterniobsauren Natrons eine Mengung

von Unterniobsäure mit überschüssigem kohlensaurem Natron der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs unterworfen, so wird die Masse bei der Rothglühhitze nicht schwarz, auch nicht nach dem Schmelzen. Wasser hinterliefs bei der Behandlung weisses saures unterniobsaures Natron, und es löste sich Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium auf, das kein Unterschweifelniob enthielt.

Wird unterniobsaures Natron in einer Kugelhöhre bei sehr gelinder Rothglühhitze in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so wird es auch in dieser Hitze schwarz. Bei so geringer Hitze kann man es dahin bringen, daß sich nur Wasser entwickelt, aber kein Schwefel, der nur dann sich zeigt, wenn die Hitze gesteigert wird, also von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases durch die Hitze herrührt. Immer aber unterscheidet sich das unterniobsaure Natron wesentlich von dem niobsauren Natron durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoffgas, indem im letzteren die Säure nur höchst unvollkommen, oder in sehr geringer Menge in Schwefelmetall verwandelt wird, und daher die Masse nur braun färbt, während bei der Unterniobsäure eine ganz dunkelschwarze Masse erzeugt wird, in welcher man schon mit bloßem Auge eine Menge schwarzer glänzender Krystallflitter von Unterschweifelniob wahrnehmen kann.

---

## II. Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Uebermangansäure; von H. Aschoff.

(Der K. Akad. d. Wiss. zu Berlin mitgetheilt von Hrn. Mitscherlich am 30. Juli 1860. Aus d. Monatsbericht.)

In den *Comptes rendus* (T. 50 Nr. 14, S. 694) hat M. T. L. Phipson als das Resultat zahlreicher Analysen die Mittheilung gemacht, daß das als übermangansaures Kali bekannte Salz nicht die bis jetzt für dasselbe angenommene Zusammensetzung ( $\text{KO}, \text{Mn}^2\text{O}^7$ ) habe, sondern daß es, entsprechend dem sauren chromsauren Kali, die wasserfreie saure Verbindung des Kali mit der Mangansäure ( $\text{KO}, 2\text{MnO}^3$ ) sey. Obgleich die Untersuchungen Mitscherlich's (s. Pogg. Ann. Bd. 25, S. 287 u. f.) die Existenz der Uebermangansäure, ihre Zusammensetzung und die ihrer Salze außer Frage gestellt haben, so war diese Angabe doch die Veranlassung, einige vergleichende Versuche über die Zusammensetzung der Mangansäure und der Uebermangansäure anzustellen, um so mehr, weil die Isomorphie der mangansauren und schwefelsauren, der übermangansauren und überchlorsauren Salze der einzige Anhaltspunkt für eine Vergleichung der Verbindungen des Chlors, Schwefels und der verwandten Körper mit den Verbindungen des Mangans und anderer Metalle, und für die richtige Festsetzung der Anzahl von Atomen dieser Körper in ihren Verbindungen ist.

1,3539 Grm. übermangansaures Kali wurden durch Salzsäure zerlegt, das Mangan durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmangan gefällt, dieses in Salzsäure gelöst, und die kochende Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt; das durch Glühen des Niederschlags erhaltene Manganoxyduloxyd wog 0,661 Grm. = 0,4765 Grm. Mangan oder 35,194 Proc. Das Kali wurde in der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit durch Eindampfen und Glühen als Chlorkalium bestimmt; das Gewicht desselben betrug 0,637 Grm. = 0,4022 Grm. Kali oder 29,706 Proc.



Die Sauerstoffmenge läßt sich leicht und sicher durch das bekannte Verhalten des übermangansauren Kalis gegen Eisenoxydul ermitteln. Die Lösungen des übermangansauren oder mangansauren Salzes wurden zu diesem Zweck mit einer überschüssiges Eisenoxydul enthaltenden, frisch bereiteten Lösung von metallischem Eisen in Schwefelsäure, oder von reinem oxydfreien schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, beide mit hinreichend überschüssiger Schwefelsäure versetzt, gemischt, und dann das noch vorhandene Eisenoxydul durch eine Lösung von übermangansaurem Kali, deren Gehalt durch Eisen, sowie durch Oxalsäure genau so festgestellt war, daß 1 CC. 0,005 Grm. Eisen oder 0,035 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak entsprach, bestimmt. Bei Einwirkung von Eisenoxydul auf Uebermangansäure oder Mangansäure entstehen stets Eisenoxyd und Manganoxydul, und zwar ist

1)  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}$  und  $10\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$  und  $8\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} = 5\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3$  und  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$  und  $2\overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ ; es oxydiren also 1978,22 Theile übermangansaures Kali 3500 Theile zu Oxydul gelöstes Eisen, also entspricht 1 Theil der Manganverbindung = 1,7693 Theilen Eisen oder 12,385 Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

2)  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}^2$  und  $8\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$  und  $6\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} = 4\overset{\cdot\cdot}{\text{Fe}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}^3$  und  $\overset{\cdot\cdot}{\text{K}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$  und  $2\overset{\cdot\cdot}{\text{Mn}}\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ ; es oxydiren also 1878,22 Theile mangansaures Kali 2800 Theile zu Oxydul gelöstes Eisen, also entspricht 1 Theil der Manganverbindung = 1,4908 Theilen Eisen oder 10,4356 Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

Der grofse Unterschied zwischen den Mengen von Eisenoxydul, welches durch übermangansaures Kali und durch saures mangansaures Kali in Oxyd verwandelt wird, kann also sicheren Aufschluß über die Zusammensetzung des Salzes geben.

Erster Versuch. Eine Lösung von 0,404 Grm. übermangansaurem Kali wurde zu einer Lösung von 5,5 Grm. des Eisendoppelsalzes hinzugesetzt; zur völligen Oxydation des Eisenoxyduls waren noch 15 CC. der auf 0,035 Grm. des Doppelsalzes titrirten Lösung von übermangansaurem

Kali erforderlich, so dafs also 4,975 Grm. des Doppelsalzes durch die angewandten 0,404 Grm. oxydirt waren; es entspricht diefs für 1 Theil übermangansaures Kali 12,3118 Theile schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks.

Zweiter Versuch. 2,2483 Grm. übermangansaures Kali oxydirten das aus 3,9585 Grm. Eisen durch Lösen in Schwefelsäure erhaltene Eisenoxydul.  $2,2483:3,9585 = 1:1,7606$ .

Auf die Beständigkeit einer aus krystallisirtem übermangansauerm Kali bereiteten Werthflüssigkeit hat bereits Lulboldt (Jour. für pract. Chemie Bd. 77, S. 315) aufmerksam gemacht. Ganz anders verhält sich die freie Kali enthaltende Lösung; es findet bekanntlich eine fortwährende Aenderung des Gehalts derselben statt; sie färbt sich in der Kälte langsam, erhitzt rascher intensiv grün, und sofort zeigt sich diese Farbenänderung, wenn man eine sehr verdünnte Lösung in concentrirte Kalilauge tröpfelt; ein geringer Gehalt der Kalilauge an organischer Substanz ist hier jedenfalls die Ursache. Concentrirtere Lösungen zeigen sich auch gegen Kali beständiger; so hat eine solche mit einer bedeutenden Menge Kali versetzte Lösung sowohl für sich, als auch mit Mangansuperoxydhydrat versetzt (s. Thénard, *Comptes rendus* T. 42, p. 382) nach zehnwöchentlichem Stehen ihre Farbe nicht geändert; eine gesättigte Lösung kann sogar mit Kalilauge von 1,33 spec. Gew. einige Zeit gekocht werden; bei längerem Kochen, also bei gröfserer Concentration der Flüssigkeit, erfolgt die Farbenänderung rasch unter lebhafter Sauerstoff-Entwicklung (s. auch Lulboldt a. a. O.). Eine Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat findet hier, bei völligem Abschlufs von organischen Substanzen nicht im mindesten statt; beim Erkalten der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, welches sich nach Zusatz von Wasser mit intensiv grüner Farbe vollständig löst. Die Sauerstoffmenge, welche sich bei dieser Operation entwickelt, wurde durch folgende Versuche festgestellt.

Erster Versuch. 2,0157 Grm. übermangansaures Kali in der geringsten Menge Wasser gelöst und mit Kalilauge

gekocht, bis die Farbenänderung eingetreten war, gab eine Lösung, welche 19,893 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak oxydirte; 2,0157 Grm. übermangansaures Kali oxydiren 24,9644 Grm. des Eisendoppelsalzes; die Differenz zwischen dieser und der nach dem Kochen mit Kali oxydirten Menge, = 5,0714 Grm., ist sehr nahe der fünfte Theil von 24,9644 Grm. Von den 5 Atomen Sauerstoff, welche in der Uebermangansäure die Oxydation bewirken, ist also 1 Atom entwichen.

Zweiter Versuch. 1,4975 Grm. übermangansaures Kali wurden wie beim vorigen Versuche mit Kalilauge erhitzt, indess so, daß das Sauerstoffgas über Wasser aufgefangen und gemessen werden konnte. Es wurden, auf 0° und 760<sup>mm</sup> Barometerhöhe berechnet, 52,27 CC. Sauerstoffgas = 0,07494 Grm. statt 0,0757 Grm., welche einem Atom entsprechen, (1978,22 : 100 = 1,4975 : 0,0757) erhalten. Die Lösung des Rückstandes oxydirte 14,790 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak. 1,4975 Grm. übermangansaures Kali oxydiren 18,5465 Grm. Eisendoppelsalz; die Differenz zwischen dieser und der nach dem Kochen mit Kali oxydirten Menge, = 3,7565 Grm. ist fast genau der fünfte Theil von den 18,5465 Grm.

Das erwähnte bei dieser Operation sich abscheidende krystallinische Pulver läßt sich, aus der Flüssigkeit herausgenommen, auf einem Ziegelstein unzersetzt trocknen. Es ist reines mangansaures Kali, wie sich aus folgender Sauerstoffbestimmung ergibt.

0,1858 Grm. des Salzes, in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, oxydiren 1,4575 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak.

$\text{K Mn}$  und  $4 \text{ Fe S}$  und  $4 \text{ S} = \text{K S}$  und  $\text{Mn S}$  und  $2 \text{ Fe S}^3$ ; es ist also hier das Verhältniß 1233,54 ( $\text{K Mn}$ ) : 1400 ( $4 \text{ Fe}$ ) = 0,1858 : 0,2108 Grm. Eisen oder 1,4756 Grm. des Eisendoppelsalzes.

Das mangansauere Kali ist in der concentrirten Kalilauge schwer löslich, daher seine reichliche Abscheidung bei der Reduction des übermangansaueren Salzes, welche so einen

leichten Weg, sich das reine Salz auch in größerer Menge darzustellen, bietet. In verdünnter Kalilauge gelöst lassen sich beim Abdampfen unter der Luftpumpe größere sehr gut ausgebildete Krystalle von der Form des schwefelsauren Kalis erhalten (s. Mitscherlich a. a. O.); ihre Farbe ist so intensiv, daß selbst die kleinsten Krystalle fast schwarz und undurchsichtig erscheinen mit ausgezeichnetem metallischen Glanz, den sie beim Liegen an der Luft bald verlieren, worauf sie matt dunkelgrün erscheinen; ihr Pulver ist dunkelgrün. Die Unbeständigkeit des neutralen mangansauren Kalis ist bekannt; unverändert besteht es in Lösung nur sehr kurze Zeit, und in viel kochendes, völlig luft- und kohlensäurefreies destillirtes Wasser eingetragen, löst es sich sogleich mit violetter Farbe unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Dasselbe, was das Wasser bei dem neutralen Salze bewirkt, bewirken Säuren in der alkalischen Lösung; es läßt sich dies am besten bei der Einwirkung der Kohlensäure auf das mangansaure Kali verfolgen, weil diese auf die Lösung des übermangansauren Salzes keinen Einfluß hat. Ein mehrere Stunden lang fortgesetztes Durchleiten von Kohlensäure durch eine Lösung von übermangansaurem Kali bewirkte durchaus keine Zersetzung desselben.

1,8447 Grm. übermangansaures Kali wurden durch Kali zu mangansaurem Salze reducirt und durch die Lösung des Rückstandes wurde Kohlensäure geleitet, bis die Farbe derselben rein violett geworden war; es scheidet sich dabei stets ein braunes Pulver ab, welches mittelst Filtration durch Asbest von der Flüssigkeit getrennt wurde. Die entstandene Lösung des übermangansauren Kalis oxydirte 15,0479 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul - Ammoniak; der braune Niederschlag in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Eisendoppelsalzes gebracht, oxydirte 3,1605 Grm. desselben. 1,8447 Grm. übermangansaures Kali liefern durch Zersetzung mit Kali 2,3006 Grm. mangansaures Kali. Setzen wir den Fall, daß das Zerfallen der Mangansäure in Uebermangansäure und Mangansuperoxyd auf die einfachste Weise statt-

findet, daß 3  $\text{MnO}^3$ ,  $\text{Mn}^2\text{O}^7$  und  $\text{MnO}^2$  geben, so liefern diese 2,3006 Grm. mangansaures Kali 1,2297 Grm. übermangansaures Kali, entsprechend 15,2316 Grm. des Eisendoppelsalzes, und 0,3385 Grm. Mangansuperoxyd, entsprechend 3,0459 Grm. des Eisendoppelsalzes. Der Unterschied zwischen diesen berechneten und den durch den Versuch gefundenen Mengen des oxydirten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks ist außerordentlich gering; daß unbedeutend mehr Mangansuperoxyd erhalten wurde, rührt jedenfalls nur von der Unmöglichkeit her, organische Substanzen absolut fern zu halten.

Sowohl aus der Bestimmung des Mangans und des Kalis, wie aus der des Sauerstoffs ergibt sich die Zusammensetzung des übermangansauren Kalis als  $\text{K}\ddot{\text{Mn}}$ :

		berechnet	gefunden
1 At. Kali	588,86	29,77	29,706
2 At. Mangan	689,36	34,85	35,194
7 At. Sauerstoff	700,00	35,38	35,380
	<u>1978,22</u>	<u>100,00</u>	<u>100,280</u>

Die aus der Formel  $\text{K}\ddot{\text{Mn}}^2$  berechnete Zusammensetzung

1 At. Kali	588,86	31,35
2 At. Mangan	689,36	36,69
6 At. Sauerstoff	600,00	31,96
	<u>1878,22</u>	<u>100,00</u>

würde ganz andere Resultate der Analysen erfordern. Wird durch dieselben also zunächst die Existenz und die Zusammensetzung der Uebermangansäure bestätigt, so beweisen sie ferner, daß die Umänderung der violetten Lösung in die grüne des mangansauren Kalis von der Entwicklung von einem Atom Sauerstoff begleitet ist, daß endlich die Umänderung der grünen Lösung in die violette nicht auf die von Phipson angegebene Weise, daß Kohlensäure dem mangansauren Kali ein Atom Kali entzieht ( $2\text{K}\ddot{\text{Mn}}$  und  $\ddot{\text{C}} = \text{K}\ddot{\text{Mn}}^2$  und  $\text{K}\ddot{\text{C}}$ ), sondern wie oben angeführt, unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat ( $3\text{K}\ddot{\text{Mn}}$  und  $2\ddot{\text{C}} = \text{K}\ddot{\text{Mn}}$  und  $\text{Mn}$  und  $2\text{K}\ddot{\text{C}}$ ) geschieht.

Thénard (*Comptes rendus* a. a. O.) erwähnt kurz die wasserfreie Uebermangansäure, ohne indess ihre Darstellung anzuführen. Nach zahlreichen Versuchen ist es mir gelungen, sie leicht auch in gröfserer Menge zu isoliren; es ist nothwendig, vollkommen reines, namentlich von Chlorverbindungen, welche das käufliche Salz stets enthält, durch wiederholtes Uinkrystallisiren befreites übermangansaures Kali dazu anzuwenden, weil sonst andere, unten zu erwähnende Erscheinungen sich zeigen. Wöhler (*Annal. der Chem. u. Pharm.* Bd. 10, S. 373) erwähnt, dafs beim Uebergiefsen gröfserer Mengen von übermangansauerm Kali mit concentrirter Schwefelsäure Flammen aus der Masse hervorbrehen, und unter Sauerstoffentwicklung Manganoxyd umhergeworfen wird. Vermeidet man jede Erhitzung, und verfährt umgekehrt, so dafs man in die durch eine Kältemischung abgekühlte Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. das übermangansaure Kali nach und nach einträgt, so kann man ohne irgend eine Gefahr der Explosion gröfsere Quantitäten beider mischen; ich habe auf diese Weise bis zu 20 Grm. übermangansaures Kali auf einmal zur Darstellung der Säure verwendet. Das Salz löst sich leicht und vollständig ohne Gasentwicklung in der Schwefelsäure mit intensiv olivengrüner Farbe auf; gleichzeitig bilden sich ölartige Tropfen, welche in der Flüssigkeit untersinken, also ein bedeutend gröfseres specifisches Gewicht als das Schwefelsäurehydrat haben, in reichlicher Menge. Erst nach längerem Stehen, so wie beim gelinden Erwärmen der syrupsdicken Flüssigkeit entwickelt sich Sauerstoff, und es scheidet sich eine niedere Oxydationsstufe des Mangans, wahrscheinlich Mangansuperoxyd, ab. Dafs in dieser olivengrünen Lösung die Uebermangansäure unzersetzt enthalten ist, sieht man leicht, wenn man sie vorsichtig in Wasser tröpfelt; sie vertheilt sich in demselben mit der violetten Farbe der übermangansauern Salze ohne Trübung. Ganz ebenso verhält sich mangansaures Kali; auch hier ist das Eintragen in die Schwefelsäure völlig gefahrlos; die Lösung findet mit derselben olivengrünen Farbe statt unter gleichzeitiger Abscheidung von

Mangansuperoxyd, indem sich die Mangansäure vollständig in dieses und Uebermangansäure zerlegt. Das übermangansaure Silberoxyd, welches leicht frei von Chlorverbindungen zu erhalten ist, zeigt diese Erscheinungen nicht auf dieselbe Weise; es findet hier eine fast vollständige Zersetzung der Uebermangansäure in dem Maafse, wie sie sich ausscheidet, statt.

Die ölarartig von der übrigen Flüssigkeit sich abscheidenden und daher mechanisch leicht zu trennenden Tropfen sind die wasserfreie Uebermangansäure. Sie bildet eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche bei  $-20^{\circ}$  noch nicht fest wird. Sie ist außerordentlich unbeständig; der Luft ausgesetzt, steigen fortwährend Bläschen von Sauerstoffgas aus ihr auf, welche durch Fortreissen von Säure in der Luft violette Nebel bilden. Sie zieht gleichzeitig sehr rasch Feuchtigkeit aus der Luft an, und zersetzt sich in der so entstandenen concentrirten Lösung rasch; tröpfelt man sie in Wasser, so löst sie sich allmählich in demselben mit der schönen violetten Farbe ihrer Salze unter Wärmeentwicklung auf, welche leicht eine theilweise Zersetzung hervorruft. Am deutlichsten zeigt sich letztere Erscheinung, wenn man die Uebermangansäure in einem Reagensglase mit etwa der gleichen Menge Wasser übergießt; es erfolgt bald eine außerordentlich lebhafte Gasentwicklung, und die Temperatur steigt allmählich so hoch, dafs eine ähnliche Zersetzung wie beim Erwärmen der wasserfreien Säure stattfindet. Auch die mit einer gröfseren Menge Wasser bereitete Lösung ist so unbeständig, dafs ein einmaliges Abdampfen zur Trockne im Wasserbade genügt, sie völlig unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat zu zersetzen. Dafs sie sich in Schwefelsäurehydrat in gröfserer Menge ohne Zersetzung mit olivengrüner Farbe löst, folgt schon aus der Beschreibung ihrer Darstellung. Außerordentlich leicht giebt die wasserfreie Säure beim Erwärmen einen Theil ihres Sauerstoffs ab; in einem mit einer Luftpumpe verbundenen Destillationsapparate liefs sie sich im Wasserbade bis zu  $65^{\circ}$  erhitzen, ohne dafs sich im luft-



leeren Raume eine Spur von Dämpfen zeigte; übersteigt die Temperatur des Wasserbades 65", so erfolgt eine heftige mit Feuererscheinung verbundene Detonation unter Zerschmetterung der Gefäße, deren Wandungen mit einer braunen Schicht von Manganoxyd überzogen werden. Es erklärt sich hierdurch die mit Feuererscheinung verbundene Zersetzung des übermangansauren Kalis beim Uebergießen mit Schwefelsäure, bei welcher gleichfalls Manganoxyd umgeworfen wird. Eine ganz gleiche Zersetzung rufen alle leicht oxydirbaren Substanzen, namentlich organische hervor; so genügt die einfache Berührung mit Papier; ein Tropfen in eine mit Aether oder Alkohol-Dampf gefüllte Flasche gebracht, bewirkt Detonation unter Zerschmetterung des Gefäßes; dasselbe findet statt, wenn ein Tropfen in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder gebracht wird. Durch Contact bewirken, wie es auch Thénard erwähnt, feinzertheilte Körper, wie Silberoxyd, Manganoxyd, Mangansuperoxydhydrat, etc. dasselbe in der Kälte.

Die Analyse führte ich auf dieselbe Weise wie die des übermangansauren Kalis aus.

*Erster Versuch.* 0,5085 Grm., in eine Glaskugel eingeschlossen, wurden in eine überschüssiges Eisenoxydulsalz enthaltende, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, die sich in einem Kolben befand, gebracht, der Kolben zugeschmolzen, und die Glaskugel durch Schütteln zerbrochen. Die Zerlegung fand also ohne Entweichen von Sauerstoffgas statt; es waren 9,010 Grm. des Eisendoppelsalzes oxydirt. Da 1 Atom Uebermangansäure 10 Atome Eisenoxydul oxydirt, so entspricht  $(1389,36 : 24500 = 1 : 17,633)$  1 Grm. Uebermangansäure 17,633 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, also 0,5085 Grm. = 8,968 Grm. des Eisensalzes.

*Zweiter Versuch.* 0,6445 Grm. Uebermangansäure auf dieselbe Weise behandelt, oxydirten 11,298 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak  $1 : 17,633 = 0,6445 : 11,366$ ,

**Dritter Versuch.** Zur Bestimmung des Mangans wurden 0,544 Grm. Uebermangansäure in Wasser gelöst, die Lösung durch Salzsäure zersetzt, und das Mangan kochend durch kohlensaures Natron gefällt. Das Gewicht des durch Glühen des kohlensauren Manganoxyduls entstandenen Manganoxyduloxys betrug 0,3755 Grm. = 0,2707 Grm. Mangan = 49,76 Proc.

Die Zusammensetzung der Uebermangansäure ergibt sich also

		berechnet	gefunden
2 At. Mangan	= 689,36	49,61	49,76
7 At. Sauerstoff	= 700	50,39	50,39
	1389,36	100	100,15.

Andere Erscheinungen finden statt, sobald das mangansaure oder übermangansaure Kali Chlorverbindungen enthält. Dumas (*Annales de Chimie et Physique* T. 36, p. 81 im Jahre 1827) hat auf eine dann entstehende flüchtige Manganverbindung aufmerksam gemacht, welche er durch Uebergießen von übermangansauerm Kali mit Schwefelsäure und Zusatz von Kochsalz erhielt. Er beschreibt sie als grünlich braunes, bei  $-15$  bis  $20^{\circ}$  zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit condensirbares Gas. Eine Analyse hat er nicht angeführt, doch ist diese Verbindung als der Uebermangansäure entsprechend, aus 2 Atomen Mangan und 7 Atomen Chlor zusammengesetzt in den Lehrbüchern angeführt. Die von ihm angegebenen Erscheinungen treten sowohl bei übermangansauerm, wie bei mangansaurem Kali nach Zusatz von Schwefelsäure und Kochsalz hervor, nur schien mir die Flüchtigkeit der Verbindung weniger groß, da namentlich beim gelinden Erwärmen der Mischung bis  $30-40^{\circ}$  die Gefäße mit dem dunkel grünlich braunen Gase, welches durch die geringste Menge Feuchtigkeit in Uebermangansäure, Mangansuperoxyd und Chlor, höchst wahrscheinlich im ersten Augenblick in Uebermangansäure und Salzsäure zersetzt wird, sich füllen. Kommt daher das Gas mit feuchter Luft in Berührung, so bilden sich sogleich purpurrothe Nebel, die sich an den Gefäßwänden ansetzen; höchst

wahrscheinlich beruht hierauf die von Personne und Lhermite (Journ. pharm. 19) angegebene Isolirung der Uebermangansäure. Der Geruch des Gases ist eigenthümlich, an Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff erinnernd; es wirkt heftig auf die Respirationsorgane, so daß schon die geringste Beimengung von Chlor- oder chlorsauren Verbindungen im übermangansauren Kali auf diese Weise erkannt wird. Leider konnte ich durch Verdichtung des Gases nur sehr unbedeutende Mengen der flüchtigen Verbindung erhalten, so daß eine Analyse, auch wegen des sich gleichzeitig entwickelnden Chlors nicht möglich war. Den einzigen Anhaltspunkt gewährt hier die sich gleichfalls als ölige Tropfen abscheidende Verbindung, welche, wenn sie keine bestimmte Zusammensetzung hat, doch so viel von der Chlorverbindung enthält, daß ein Schluß auf die Zusammensetzung derselben möglich ist. Sie hat die Farbe und die physikalischen Eigenschaften der Uebermangansäure, stößt aber an feuchter Luft dichte violette Nebel aus; ihre Zersetzung durch Wasser erfolgt bei weitem lebhafter, wie die Lösung der Uebermangansäure, und ist am meisten der des Phosphoroxychlorids vergleichbar; es entweicht dabei stets Chlor durch Einwirkung der gebildeten Salzsäure auf die Uebermangansäure, weshalb auch sogleich in der Flüssigkeit ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat erfolgt. Im Wasserbade erhitzt erfolgt Detonation bei derselben Temperatur, wie bei der Uebermangansäure, doch bis dahin entweichen fortwährend die erwähnten grünlichbraunen Dämpfe. Die Analyse habe ich mit den bei der Analyse der Uebermangansäure angegebenen Vorsichtsmaafsregeln nach derselben Methode ausgeführt; ich wandte dazu die Verbindung an, welche ich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf mangansaures Kali und Kochsalz erhielt, um alle Verhältnisse denen der Bildung des Chromacichlorids anzupassen.

*Erster Versuch.* 0,4719 Grm. oxydirten 6,5785 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak; in derselben Flüssigkeit

sigkeit wurde das Chlor bestimmt; es wurden 0,4918 Grm. Chlorsilber erhalten = 0,1216 Grm. Chlor = 25,76 Proc. Diese entsprechen 1,34421 Grm. des Eisendoppelsalzes, so daß die übrigen 5,23409 Grm. desselben durch Sauerstoff, also durch 0,1068 Grm. Sauerstoff = 22,63 Proc. oxydirt sind; es ist dies sehr nahe das Verhältniß von 1 Atom Chlor auf 4 Atome Sauerstoff ( $0,1216:0,1068 = 443,28:389,3$ ), so daß also die entstandenen 2 Atome Manganoxydul mit 4 Atomen Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor zu  $Mn^2 ClO^6$  verbunden wären.

*Zweiter Versuch.* In 0,4353 Grm. wurde der Mangan-gehalt ganz wie bei der Untersuchung der Uebermangansäure bestimmt; es wurden 0,243 Grm. Manganoxyduloxyd = 0,1752 Grm. Mangan = 40,24 Proc., die sich also mit 11,67 Proc. Sauerstoff zu 51,91 Proc. Manganoxydul verbinden, erhalten.

		berechnet	gefunden
2 Mn	689,36	39,78	40,24
Cl	443,28	25,59	25,76
60	600,00	34,63	} 22,63 11,67
	1732,64	100,00	100,30.

Nach dieser Zusammensetzung zu schließsen würde 1 Grm. der Substanz 14,1403 Grm. des Eisendoppelsalzes oxydiren; von verschiedenen Bereitungen habe ich das Product der Prüfung in dieser Beziehung unterworfen, und stets sehr annähernde Resultate erhalten:

Obige 0,4719 Grm. oxydirten 6,5783 Grm. = 1 : 13,94;  
 0,5010 " " 7,1150 " = 1 : 14,29;  
 0,250 " " 3,4740 " = 1 : 13,91.

Wenn vielleicht dennoch die so erhaltene Substanz keine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, sondern nur eine Lösung der Chlorverbindung in der Uebermangansäure ist, wie es weitere Analysen erweisen müssen, so folgt doch daraus, daß die Chlorverbindung in ihrer Zusammensetzung der Uebermangansäure, nicht aber der Man-

gansäure entspricht, also nicht etwa ein dem Chromacichlorid entsprechendes Manganacichlorid ist.

Ich habe diese Untersuchungen im Laboratorium des Hrn. Geheimrath Mitscherlich ausgeführt.

### III. Ueber die Abhängigkeit des Elasticitätsmoduls vom Atomgewicht; von Hermann Vogel.

Assistent am königl. mineralogischen Museum der Universität zu Berlin.

Zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper sind im Laufe der Zeit viele interessante Beziehungen aufgefunden worden, die zu richtigen Schlussfolgerungen in Betreff der physikalischen und chemischen Constitution der Körper Veranlassung gegeben haben. So hat man die Abhängigkeit der Krystallform, des specifischen Gewichts, der specifischen Wärme, des Siedepunkts u. s. w. von der chemischen Zusammensetzung und dem Atomgewicht nachgewiesen und durch Gesetze ausgedrückt.

In dieser Abhandlung soll gezeigt werden, dafs auch der Elasticitätsmodul und der Ausdehnungscoefficient in einer gesetzmässigen Beziehung zum Atomgewichte stehen.

Ist  $\alpha$  der Längenausdehnungscoefficient durch Wärme,  $w$  die specifische Wärme und  $s$  das specifische Gewicht eines prismatischen Metallstabes von der Länge 1, dem Querschnitt 1 und der Temperatur  $1^\circ$ , die Wärmemenge eines dem Stabe gleichen Volumens Wasser von derselben Temperatur = 1, so ist die Wärmemenge, die der Metallstab enthält

$$= s w.$$

Durch diese Wärmemenge erfährt er eine Längenausdehnung, die gleich dem Ausdehnungscoefficienten  $\alpha$  ist. Nimmt man nun die Ausdehnung der Wärmemenge proportional

an, so ist die Ausdehnung, die der Stab durch die *Wärmeeinheit* erleiden würde

$$= \frac{\alpha}{s w}.$$

Derselbe Stab erleidet durch eine, in der Richtung der Länge wirkende, dehnende, der Gewichtseinheit gleiche Kraft eine Ausdehnung, die man den *Dehnungsquotienten* nennt.

Ist nun die Arbeit, welche die Wärmeeinheit zu leisten vermag, eine constante Gröfse, so werden die Ausdehnungen, welche verschiedene Metalle durch die Wärmeeinheit erfahren, in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie ihre Dehnungsquotienten.

Der reciproke Werth des Dehnungsquotienten ist nach Young's Definition der *Elasticitätsmodul*. Nennt man die Dehnungsquotienten für verschiedene Metalle  $d, d', d'', d'''\dots$ , deren Elasticitätsmodul entsprechend  $m, m', m'', m'''\dots$ , die Ausdehnungscoëfficienten  $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''\dots$ , die specifischen Wärmen  $w, w', w'', w'''\dots$  und die specifischen Gewichte  $s, s', s'', s'''\dots$ , so gilt nach der oben angegebenen Folgerung die Gleichung:

$$d : d' : d'' \dots = \frac{\alpha}{w s} : \frac{\alpha'}{w' s'} : \frac{\alpha''}{w'' s''};$$

Setzt man hier für  $d$  den Werth  $\frac{1}{m}$ , so erhält man

$$m : m' : m'' = \frac{w s}{\alpha} : \frac{w' s'}{\alpha'} : \frac{w'' s''}{\alpha''} \dots \quad (1),$$

d. h. die *Elasticitätsmodule* verhalten sich wie die *Producte* aus der specifischen Wärme, dem specifischen Gewicht und dem reciproken Werthe des Ausdehnungscoëfficienten. Dieser Satz läfst sich auch ausdrücken durch die Gleichung

$$\frac{m \alpha}{w s} = \text{Const.} \dots \dots \dots (2).$$

Zur Prüfung der Richtigkeit dieses Satzes habe ich folgende Tabelle berechnet.

Es ist für:

	$m$	$\frac{w s}{\alpha}$	$\frac{m \alpha}{w s}$
Silber	7576	3096	2,44
Kupfer	12536	4937	2,54
Zinn	4643	1960	2,36
Eisen	19903	7132	2,79
Cadmium	4241	1543	2,74
Gold	8600	4091	2,10
Platin	16160	8037	2,01
Blei	2278	1232	1,85
Zink	7536	2369	3,18

Die Zahlen für  $m$  und  $s$  sind von Wertheim, der beide für dasselbe Metall bestimmt hat, die Zahlen für  $w$  von Regnault, die für  $\alpha$  nach Dulong, Petit u. a.

Die Werthe für  $m$  sind, wie aus Wertheim's Angaben hervorgeht, nicht constant, sondern schwanken nach der Untersuchungsmethode (Schwingungsversuche geben etwas größere Module als Dehnungsversuche) und nach der mechanischen Behandlung des zu prüfenden Metalls. In der Tabelle sind, um Willkür möglichst auszuschließen, die aus den Längsschwingungen berechneten Werthe von  $m$  für *gezogene* Metalle (Zink und Zinn ausgenommen) gesetzt.

Das Mittel aus den Werthen der vierten Columnne ist 2,44, also gerade der Werth von  $\frac{m \alpha}{w s}$  für Silber. Mit diesem Mittel stimmen die Zahlen für Kupfer, Zinn, Eisen, Cadmium, Gold ziemlich gut, die von Platin weniger überein. Die größte Abweichung zeigen Blei und Zink, deren Elastizitätsmodule nach Wertheim sehr beträchtlich schwanken.

Jedenfalls würden die Werthe von  $\frac{m \alpha}{w s}$  noch besser übereinstimmen, wenn  $m$ ,  $\alpha$ ,  $w$ ,  $s$  für dasselbe Metallstück bestimmt worden wären.

Aus dem Gesetze

$$\frac{m \alpha}{w s} = \text{Const.}$$

ergiebt sich die oben erwähnte Relation zwischen dem

Atomgewicht und dem Elasticitätsmodul nach dem Gesetze von Dulong, Petit und Regnault, daß das Product aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht eine constante Gröfse ist.

Nennt man das Atomgewicht  $A$ , so ist also

$$Aw = \text{Const.}$$

dies in die Gleichung 2) eingesetzt liefert:

$$\frac{m\alpha A}{s} = \text{Const.} \dots \dots \dots (3).$$

Demnach ist das Product aus dem Elasticitätsmodul, dem Atomgewicht, dem Ausdehnungscoefficienten und dem reciproken Werthe des specifischen Gewichts eine constante Gröfse.

Berechnet man  $\frac{m\alpha A}{s}$  für verschiedene Metalle, so wird man Werthe erhalten, die jedenfalls noch mehr differiren, als die in der ersten Tabelle gegebenen Werthe von  $\frac{m\alpha}{ws}$  was nicht auffallend erscheinen kann, wenn man in Betracht zieht, daß die beiden Gleichungen

$$\frac{m\alpha}{ws} = \text{Const. und } Aw = \text{Const.,}$$

auf welche sich die Folgerung  $\frac{m\alpha A}{s} = \text{Const.}$  gründet, nicht absolut, sondern nur annähernd richtig sind.

Die Berechnung der Werthe von  $\frac{m\alpha A}{s}$  ergab mit Zugrundelegung der in der ersten Tabelle angewendeten Zahlen und der hier folgenden Werthe für  $A$  beim

	$A$	$\frac{m\alpha A}{s}$
Silber	54,05	7,44
Kupfer	31,7	7,67
Zinn	58	7,69
Eisen	28	8,90
Cadmium	56	8,71
Gold	98,5	6,56
Platin	98,7	6,23
Blei	103,7	6,03
Zink	32,6	10,22.



Für Silber und Gold sind hier die thermischen Aequivalente eingesetzt. Der Mittelwerth aus den Zahlen der dritten Spalte ist 7,716; mit diesem stimmen die Werthe von Silber, Kupfer und Zinn nahezu, weniger die von Eisen, Cadmium, Gold, Platin, Blei, am wenigsten der vom Zink überein.

In Anbetracht des Umstandes, daß alle in der Formel  $\frac{m\alpha A}{s}$  enthaltenen Werthe,  $A$  ausgenommen, innerhalb gewisser Gränzen schwanken und noch dazu von verschiedenen Beobachtern an verschiedenen Metallstücken bestimmt worden sind, ist eine solche Uebereinstimmung immerhin merkwürdig genug.

Die Gleichungen (2) und (3) geben ein Mittel ab, den Elasticitätsmodul eines Körpers aus dem specifischen Gewicht, dem Ausdehnungscoëfficienten, dem specifischen oder dem Atomgewicht zu berechnen.

Aus dem allgemeinen Gesetze

$$\frac{m\alpha A}{s} = \text{Const.}$$

lassen sich folgende specielle Fälle ableiten:

- a) Stehen die Werthe von  $\frac{\alpha}{s}$  in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander, so ist das Product aus dem Atomgewicht oder dem Multiplum desselben und dem Elasticitätsmodul eine constante Gröfse.

So ist z. B. bei Silber und Kupfer das Verhältniß  $\frac{\alpha}{s} : \frac{\alpha'}{s'}$  nahezu  $= 1$ , deshalb ist

$$\text{beim Kupfer } m A = 397391$$

$$\text{„ Silber „ „ } = 409482$$

Auf eine solche Abhängigkeit des Elasticitätsmoduls vom Atomgewicht hat schon Masson in seiner Arbeit: *sur l'élasticité des corps solides* (Annal. de chem. et phys. T. III 1841, Pogg. Annal. Bd. 56) aufmerksam gemacht. »Er sagt: »Multiplicirt man den Elasticitätscoëfficienten eines einfachen Körpers mit dem Multiplum oder Submultiplum seines Aequivalents, so erhält man eine constante Zahl. Auffallend

ist dieses Resultat beim Zink, Kupfer und Eisen.“ Er giebt dazu folgende numerische Belege:

	Elasticitäts- coëffie.	Atomg.	willkürlicher Factor.	Product.
Eisen	0,384	3,39	2	2,63
Kupfer	0,536	4,03	—	2,39
Zink	0,630 <sup>1)</sup>	3,95	—	2,48
Zinn	1,572 <sup>1)</sup>	7,35	$\frac{1}{3}$	2,31
Silber	1,092	6,75	$\frac{1}{3}$	2,45.

Masson nimmt aber hier für den Elasticitätscoëfficienten nicht den oben gebrauchten Werth  $m$ , sondern den reciproken Werth von  $m$ , d. h. den Dehnungsquotienten, den er selbst beim Eisen, Kupfer, Zink und Zinn bestimmt hat. Der Werth für Zink ist, wie er selbst angiebt, ungenau. Für Zinn nimmt er in der Tabelle nicht den von ihm selbst gefundenem Werth 1,4103, sondern den von Chladni angegebenen 1,572; ebenso beim Silber. Masson's Zahlen für den Dehnungsquotienten stimmen nur wenig mit den aus Wertheim's zahlreichen Versuchen hervorgehenden überein; sie stehen aber ungefähr in demselben Verhältnisse zu einander, den Werth für Zink ausgenommen, der nach Wertheim so beträchtlich schwankt, daß man darauf kein Gesetz gründen kann. Mit Benutzung der Wertheim'schen Zahlen kann die annähernde Richtigkeit der Masson'schen Angabe für Eisen, Kupfer, Silber und Zinn nachgewiesen werden, wenn man dabei die von Masson gewählten Coëfficienten (siehe Tabelle) mit in Rechnung bringt. Es läßt sich leicht nachweisen, warum bei diesen Metallen das Product aus dem Multiplum oder Submultiplum des Atomgewichts und dem Dehnungsquotienten eine constante Zahl geben muß.

Ist  $q$  der in der Tabelle von Masson gebrauchte „willkürliche Factor“ so ist nach Masson  $\frac{A}{m} q = \text{Const.}$

1) Im Original und in der Uebersetzung sind zwei Druckfehler, indem für Zink 0,063 statt 0,63 und für Zinn 15,72 statt 1,572 gesetzt ist.

Nun ist nach 2)

$$\frac{m \alpha A}{s} = \text{Const.};$$

setzt man das Verhältniß der beiden Constanten  $= n$ , dann ist

$$\frac{m \alpha A}{s} = \frac{n A}{m} \cdot q$$

also

$$q = \frac{\alpha m^2}{s n}$$

das Product aus dem Multiplum oder Submultiplum des Atomgewichts wird demnach nur dann eine constante Zahl geben, wenn die Werthe von  $q \frac{\alpha m^2}{s n}$  für verschiedene Metalle in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander stehen. Sucht man nun die Werthe für  $\frac{\alpha m^2}{s}$  für die oben erwähnten Metalle, so findet man

für Eisen 632,07

Kupfer 301,65

Silber 105,66

Zinn 60,52

Wie man sieht, stehen diese Werthe sehr nahe in demselben Verhältnisse zu einander, wie die von Masson gewählten Factoren

2, 1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  (siehe Tabelle 2).

Masson sagt in Bezug auf seine Angaben: „Obgleich ich diese Thatsache nur dem Zufall zuschreibe, so glaube ich doch, sie angeben zu müssen, weil man bei so schwierigen und wenig vorgerückten Forschungen, wie in der Molecularphysik, keine Angabe, die von Werth seyn könnte, vernachlässigen darf.“

Ich glaube hiermit nachgewiesen zu haben, daß diese Thatsache keineswegs zufällig, sondern gesetzlich begründet ist.

b) Ist für verschiedene Metalle  $m \alpha$  eine constante Gröfse, so ist der Quotient  $\frac{A}{s}$  d. h. das specifische Volumen bei diesen Metallen gleich.

So ist z. B. für Eisen  $m\alpha = 0,2458, \frac{A}{s} = 3,6$

für Kupfer „  $= 0,2157, \frac{A}{s} = 3,6$

ferner für Silber „  $= 0,1446, \frac{A}{s} = 10,4$

für Gold „  $= 0,1260, \frac{A}{s} = 10,6.$

Natürlich kann hier nicht von absoluter, sondern nur von annähernder Uebereinstimmung der Werthe von  $\frac{A}{s}$  und von  $m\alpha$  die Rede seyn.

Diese Gleichheit der specifischen Volume für Eisen und Kupfer einerseits, für Gold und Silber andererseits hat schon Kopp nachgewiesen. Er bemerkt dazu, daß die specifischen Volume der festen Körper sehr ungleich sind und im Allgemeinen nicht in einfachen Verhältnissen zu einander stehen und sagt <sup>1)</sup>: »daß ihre specifischen Volume keine einfacheren Verhältnisse zeigen, mag zum Theil darauf beruhen, daß wir dieselben noch nicht für wirklich vergleichbare Temperaturen, für die Schmelzpunkte z. B. kennen.« — Dieser Umstand ist jedenfalls von Einfluß, die hauptsächlichste Ursache der Ungleichheit der specifischen Volume liegt aber, wie aus obigem Gesetze hervorgeht, in der Ungleichheit der Werthe von

$$m\alpha.$$

Die übrigen Folgerungen, welche sich aus dem Gesetze:

$$\frac{m\alpha A}{s} = \text{Const.}$$

in ähnlicher Weise wie a) und b) ableiten lassen, übergehe ich hier.

---

Die erwähnten Beziehungen zwischen den mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften der Körper geben noch zu mehreren nicht uninteressanten Schlüssen Veranlassung.

1) Dessen »physikalische Chemie« S. 743.

Aus der Gleichung 2)

$$\frac{m\alpha}{ws} = \text{Const.}$$

oder

$$m = \frac{ws}{\alpha} \times \text{Const.}$$

folgt, daß  $m$  mit der Dichtigkeit wachsen muß, falls  $w$  und  $\alpha$  sich nicht, oder doch nicht in demselben Maafse ändern. Wertheim hat wirklich nachgewiesen (a. a. O.), daß der Werth von  $m$  für dasselbe Metall im Allgemeinen mit der Dichtigkeit wächst.

Ferner ergibt sich aus der Gleichung

$$m = \frac{ws}{\alpha} \times \text{Const.}$$

daß  $m$  mit steigender Temperatur sich vermindern muß; denn mit Erhöhung der Temperatur vermindert sich  $s$ , und vergrößert sich  $\alpha$ ;  $w$  wächst ebenfalls in höherer Temperatur, jedoch in viel geringerem Maafse als  $\alpha$ , so ist beim

	$w^1)$		$\alpha^2)$	
	von 0–100°	von 0–300°	von 0–100°	von 0–300°
Platin	0,0335	0,0343	0,000884	0,00275
Eisen	0,1098	0,1218	0,001182	0,00440
Kupfer	0,0949	0,1013	0,001718	0,00564

Deshalb muß der Werth von  $\frac{ws}{\alpha}$ , also auch der Werth von  $m$  in höherer Temperatur kleiner werden. Diese Verminderung des Elasticitätsmoduls in höherer Temperatur hat Wertheim ebenfalls beobachtet.

Wertheim wies ferner auf empirischem Wege nach, daß das Product aus dem Elasticitätsmodul und der siebenten Potenz des Molecularabstandes nahezu eine Constante ist für Blei, Cadmium, Silber, Gold, Zink, Palladium und Eisen. Unter Molecularabstand versteht Wert-

heim den Ausdruck  $\sqrt[3]{\frac{A}{s}}$  d. h. die Cubikwurzel aus dem

1) Nach Regnault.

2) Nach Dulong und Petit.

Verhältnifs des (thermischen) Aequivalents zum specifischen Gewicht. Es ist also

$$m \left( \sqrt[3]{\frac{A}{s}} \right)^7 = \text{Const.},$$

combinirt man diese Gleichung mit der Gleichung 3) und setzt das Verhältnifs der beiden Constanten =  $v$ , so folgt

$$m \left( \sqrt[3]{\frac{A}{s}} \right)^7 v = \frac{m A \alpha}{s}$$

also

$$\alpha = \left( \sqrt[3]{\frac{A}{s}} \right)^4 v.$$

Demnach ist  $\alpha$  d. h. der Wärmeausdehnungscoefficient proportional der vierten Potenz des Molecularabstandes.

Dieses Gesetz gilt natürlich nur für die oben angeführten Metalle, so weit für dieselben auch die Gleichungen (2) und (3) Gültigkeit haben.

Es ist hier zu bemerken, dafs der Werth von  $m \left( \sqrt[3]{\frac{A}{s}} \right)^7$  zwischen ziemlich weiten Gränzen schwankt (die Logarithmen dieses Werthes variiren nach Wertheim von 8,05469 bis 8,16337 bei den erwähnten Metallen) und dafs gerade für Kupfer und Zinn, für welche die Gleichungen (2) und (3) ziemlich genau gelten, dieser Werth vom Mittelwerthe sehr beträchtlich abweicht, so dafs für diese der Satz

$$m \left( \sqrt[3]{\frac{A}{s}} \right)^7 = \text{Const.}$$

nicht anwendbar ist.

Bei Berechnung des Werthes  $\left( \sqrt[3]{\frac{A}{s}} \right)^4$  erhielt ich beim

Die Werthe von  $\alpha$  sind:

Silber	2,016	0,00001909
Eisen	1,127	1235
Cadmium	2,638	3130

Eine annähernde Proportionalität zwischen  $\alpha$  und  $\left(\sqrt[3]{\frac{A}{s}}\right)^4$  ist hieraus nicht zu verkennen.

Für ein und dasselbe Metall ist nach Wertheim der Werth  $m \left(\sqrt[3]{\frac{A}{s}}\right)^7$  sehr nahe constant. Er ändert sich aber mit der Temperatur und zwar, wie Wertheim angiebt, in einem viel stärkeren Verhältniß, als es vermöge der bloßen Ausdehnung geschehen müßte.

Diese Thatsache kann nicht mehr befremden, wenn man berücksichtigt, daß in höherer Temperatur sich nicht bloß  $s$ , sondern auch, wie oben nachgewiesen wurde,  $m$  vermindert und zwar, wegen des Wachsens des Werthes von  $\alpha$  in höherer Temperatur, in viel stärkerem Verhältniß als  $s$ .

Es ließen sich wohl noch mehrere interessante Folgerungen aus den Beziehungen zwischen den mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften der Körper ableiten. Man darf aber hierbei nicht zu weit gehen, weil die oben angeführten Gesetze, welche diese Beziehungen ausdrücken, nur annähernd richtig sind und bei der Combination mit ähnlichen nur annähernd richtigen Gesetzen leicht zu Resultaten führen können, welche den Thatsachen geradezu widersprechen.

Berlin im April 1860.

#### IV. *Mittheilungen aus dem Laboratorium; von R. Schneider.*

##### VIII. Ueber einige Doppelsalze des Iodwismuths; von W. Linau.

Vor Kurzem hat J. Schäfer<sup>1)</sup> einige Doppelsalze des Iodantimons beschrieben, die zum Theil in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wurden. Es liefs sich erwarten, dafs ähnliche Verbindungen mit Iodwismuth würden hervorgebracht werden können, umsomehr, als bereits Arppe<sup>2)</sup> vor längerer Zeit eine solche, nämlich das Kalium-Wismuthiodid ( $2KJ, BiJ_3 + 4HO$ ) dargestellt hatte. Diese Erwartung hat sich bestätigt gefunden; zugleich hat sich gezeigt, dafs auch in Bezug auf diese Doppelsalze das Antimon und Wismuth ihr sonst so analoges Verhalten nicht verläugnen.

Die im Folgenden beschriebenen Salze wurden dargestellt durch Sättigen erwärmter, concentrirter Lösungen der betreffenden positiven Iodmetalle mit Iodwismuth und langsames Verdunstenlassen der Auflösungen bei mittlerer Temperatur. Das Iodwismuth wurde dabei in Form dünner, durch Sublimation erhaltener Blätter angewandt.

Da diese Salze nur aus sehr concentrirten Lösungen zum Anschufs gebracht werden können und da das Umkrystallisiren derselben aus naheliegenden Gründen sich verbietet, so ist es schwierig, dieselben völlig rein zu erhalten. Man wird es hiernach erklärlich finden, dafs bei den weiter unten mitgetheilten Analysen Resultate erhalten wurden, die sich mit den Voraussetzungen der Theorie nicht immer in genauer Uebereinstimmung befinden. Trotzdem werden die aufgestellten Formeln, hoffe ich, gerechtfertigt erscheinen.

1) Diese Annalen Bd. 109, S. 611.

2) Diese Annalen Bd. 64, S. 237.



Leider haben genaue Messungen der zum Theil sehr schön krystallisirenden Salze nicht ausgeführt werden können, da diese an der Luft mit großer Begierde Feuchtigkeit anziehen und in Folge dessen oberflächlich schnell erblinden.

### 1. Iodnatrium-Iodwismuth.

Kleine granatrothe Krystalle, die mit dem von Schäfer (*l.c.*) dargestellten Iodnatrium-Iodantimon ( $3\text{NaJ}$ ,  $2\text{SbJ}_3 + 24\text{HO}$ ) isomorph (d. h. rechtwinklich vierseitige Prismen) zu seyn scheinen.

Behufs der Analyse wurde das Salz durch längere Digestion mit Ammoniak und kohlelsaurem Ammoniak zer setzt, übrigens nach bekannten Methoden verfahren. Das Natrium wurde unter der Form von schwefelsaurem Natron gewogen.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

- 1) 1,036 Grm. gaben 0,248 Grm. Wismuthoxyd, 1,191 Grm. Iodsilber und 0,129 Grm. schwefelsaures Natron.
- 2) 1,006 Grm. gaben 1,161 Grm. Iodsilber.
- 3) 0,973 Grm. gaben 0,225 Grm. Wismuthoxyd.
- 4) 0,765 Grm. verloren beim Erhitzen bis  $150^\circ$  0,096 Grm. Wasser.

Diese Data führen zu der Formel  $3\text{NaJ}$ ,  $2\text{BiJ}_3 + 24\text{HO}$ .

Berechnet.			Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel:
3 Na =	69 —	3,8 Proc.	4,0	—	—	—	4,0
2 Bi =	416 —	22,5 "	21,4	—	20,6	—	21,0
9 J =	1143 —	62,0 "	62,0	62,5	—	—	62,25
24 HO =	216 —	11,7 "	—	—	—	12,6	12,6
	<u>1844</u>	<u>100,0</u>					<u>99,85.</u>

Das Salz hat also eine dem Iodnatrium-Iodantimon entsprechende Zusammensetzung.

## 2. Iodammonium-Iodwismuth.

Dieses schöne Salz krystallisirt in großen rechteckigen Prismen, an den Enden mit einer vierflächigen Zuspitzung, deren Flächen auf den Kanten des Prismas aufgesetzt sind. Das Salz ist allem Anscheine nach isomorph mit dem von Schäfer dargestellten Iodammonium-Iodantimon ( $4\text{NH}_4\text{J}$ ,  $\text{SbJ}_3 + 6\text{HO}$ ). Die Krystalle sind von dunkel rothbrauner Farbe, fast genau übereinstimmend mit der des Nitroprussidnatriums. Zerrieben geben sie ein zinnoberrothes Pulver, das beim Entwässern schwarz wird.

Die Analyse dieses Salzes wurde gleichfalls nach bekannten Methoden ausgeführt. Behufs der Bestimmung des Ammoniums wurde das Salz mit überschüssiger Natronlauge destillirt, das Ammoniak in Normal-Schwefelsäure aufgefangen und maassanalytisch bestimmt.

- 1) 1,246 Grm. gaben 0,237 Grm. Wismuthoxyd und 1,670 Grm. Iodsilber.
- 2) Das aus 1,115 Grm. bei der Destillation mit NaO entwickelte Ammoniak sättigte 3,7 CC. Normal-Schwefelsäure. Diesen entsprechen 0,0666 Grm. Ammonium.
- 3) 1,036 Grm. verloren beim Erhitzen bis auf  $140^\circ$  im Luftbade 0,048 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung dieses Salzes wird hiernach durch die Formel  $4\text{NH}_4\text{J}$ ,  $\text{BiJ}_3 + 6\text{HO}$  ausgedrückt. Dieser entsprechen folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:
$4\text{NH}_4 = 72$	5,88 Proc.	5,97
$\text{Bi} = 208$	17,00 "	17,05
$7\text{J} = 889$	72,7 "	72,44
$6\text{HO} = 54$	4,41 "	4,70
<hr/> 1213	<hr/> 100,00	<hr/> 100,16.

## 3. Iodbaryum-Iodwismuth.

Kleine rhombische Prismen von lebhaftem Glanz und hochrother Farbe; im pulverisirten Zustande carminroth, nach dem Entwässern schwarz.

Die Analyse ergab Folgendes:

- 1) 1,061 Grm. gaben 1,089 Grm. Iodsilber, 0,210 Grm. Wismuthoxyd und 0,215 Grm. schwefels. Baryterde.
- 2) 0,534 Grm. hatten nach 9 stündigem Erhitzen bis auf 150° 0,071 Grm. Wasser verloren.

Aus diesen Zahlen leitet sich die Formel  $2\text{BaJ}, \text{BiJ}_3 + 18\text{HO}$  ab.

	Berechnet:	Gefunden:
2Ba = 137	11,9 Proc.	11,9
Bi = 208	18,2 "	17,7
5J = 635	55,6 "	55,4
18HO = 162	14,18 "	13,3
1142	100,00	98,3

Das Salz hat also eine dem Iodbaryum - Iodantimon ( $2\text{BaJ}, \text{SbJ}_3 + 18\text{HO}$ ) entsprechende Zusammensetzung und scheint auch dieselbe Gestalt wie dieses zu haben.

#### 4. Iodcalcium - Iodwismuth.

Dunkelrothe, glasglänzende, rhombische Prismen und Blätter mit gerade aufgesetzter Endfläche. Das Pulver derselben ist lebhaft carminroth, im wasserfreien Zustande fast schwarz. Das Salz hält (ebenso wie das Baryumsalz) sein Krystallwasser hartnäckig fest; erst bei längerem Erhitzen auf 150° wird dasselbe vollständig abgegeben.

Bei der Analyse wurde das Salz durch längere Digestion mit einer ziemlich concentrirten Auflösung von kohlen-saurem Natron zersetzt. Kalk und Wismuth wurden durch Schwefelwasserstoff getrennt. Die Resultate waren folgende:

- 1) 1,211 Grm. der Prismen gaben 0,273 Grm. Wismuthoxyd; 1,356 Grm. Iodsilber und 0,123 Grm. kohlen-saure Kalkerde.
- 2) 1,053 Grm. derselben Prismen verloren bei 6 stündigem Erhitzen auf 150° 0,169 Grm. Wasser.
- 3) 0,857 Grm. ausgesuchter Blätter gaben 0,186 Grm. Wismuthoxyd; 0,954 Grm. Iodsilber und 0,083 Grm. kohlen-saure Kalkerde.

Diese Zahlen führen zu der Formel:  $2\text{CaJ}$ ,  $\text{BiJ}_3 + 18\text{HO}$ .

Berechnet:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	Mittel:
2 Ca =	40	3,9 Proc.	4,0	—	3,8	3,9
Bi =	208	19,9 „	20,2	—	19,3	19,7
5 J =	635	60,7 „	60,4	—	60,1	60,2
18HO =	162	15,5 „	—	16	—	16
	1045	100,0				99,8.

Das Salz hat demnach eine dem Baryumsalze entsprechende Zusammensetzung.

##### 5. Iodmagnesium-Iodwismuth.

Dunkel granatrothe, rectanguläre Prismen mit einer schiefen Endfläche, die auf der schmalen Seitenfläche des Prismas gerade aufgesetzt ist. Auch dieses Salz ist im gepulverten Zustande carminroth, im wasserfreien schwarz. Es hält mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit sein Krystallwasser zurück und bedarf zur vollständigen Entwässerung einer Temperatur von  $175^\circ$ .

Als das Salz behufs der Analyse durch erwärmte, concentrirte Sodalösung zersetzt wurde, zeigte sich, dafs die grösste Menge der Magnesia (vielleicht als Iodnatrium-Iodmagnesium?) in die alkalische Lösung übergegangen war. Dieselbe wurde daraus nach der Fällung des Iods auf gewöhnliche Weise abgeschieden. In dem Rückstande von der Digestion mit kohlensaurem Natron wurden Magnesia und Wismuth durch Schwefelwasserstoff getrennt. Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

- 1) 1,056 Grm. gaben 1,182 Grm. Iodsilber und 0,300 Grm. Wismuthoxyd.
- 2) 1,201 Grm. gaben 0,330 Grm. Wismuthoxyd und 0,072 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.
- 3) 0,685 Grm. verloren nach längerem Erhitzen auf  $175^\circ$ . 0,095 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich die Formel  $\text{MgJ}$ ,  $\text{BiJ}_3 + 12\text{HO}$ .

Berechnet:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	IV.
Mg = 12	1,43 Proc.	—	1,3	—	—	1,3
Bi = 208	24,88 "	25,5	24,5	—	—	25,0
4J = 508	60,7 "	60,4	—	—	—	60,4
12HO = 108	12,8 "	—	—	—	12,4	12,4
	<u>836</u>	<u>100,0</u>				<u>99,1.</u>

## 6. Iodzink-Iodwismuth.

Dieses Salz ist dem soeben beschriebenen Magnesiumsalze zum Verwechseln ähnlich, — es hat dieselbe Gestalt und Farbe wie dieses; seinen Wassergehalt giebt es aber weit leichter (schon bei 100°) vollständig ab.

Die Analyse wurde nach bekannten Methoden ausgeführt.

1) 1,005 Grm. gaben 0,060 Grm. Zinkoxyd, 0,267 Grm. Wismuthoxyd und 1,099 Grm. Iodsilber.

2) 1,096 Grm. gaben 0,290 Grm. Wismuthoxyd.

3) 1,000 Grm. verloren bei 100° 0,124 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel  $\text{ZnJ, BiJ}_3 + 12\text{HO}$ .

Berechnet:			Gefunden:			
			I.	II.	III.	Mittel.
Zn = 32,5	3,7 Proc.	4,8	—	—	—	4,8
Bi = 208	24,3 "	23,8	23,7	—	—	23,75
4J = 508	59,4 "	59,1	—	—	—	59,1
12HO = 108	12,6 "	—	—	—	12,4	12,4
	<u>856,5</u>	<u>100,0</u>				<u>100,05.</u>

Ogleich zwischen dem gefundenen und dem berechneten Zinkgehalte eine nicht unbedeutende Differenz stattfindet, so empfiehlt sich doch, namentlich wegen der grossen Uebereinstimmung des fraglichen Salzes mit dem Magnesiumsalze, die obige Formel vor ändern zur Annahme. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in dem untersuchten Salze etwas basisches Iodzink enthalten war.

Versuche, mit Eiseniodür und Iodcadmium entsprechende Doppelverbindungen darzustellen, hatten, obgleich die Lö-

sungen dieser Iodüre namhafte Mengen von Iodwismuth aufnahmen, nicht den gewünschten Erfolg. Ebenso konnte durch Vermischen concentrirter Lösungen von Iodsilber in Iodnatrium mit solchen von Iodwismuth in Iodnatrium und Abdampfen kein Iodsilber-Iodwismuth erhalten werden; es schied sich zuerst eine große Menge Iodnatrium ab und der Rest der Lösung krystallisirte nicht. — Dagegen wurden aus gesättigten Auflösungen von Iodwismuth in Bromkalium, Bromnatrium, Bromammonium, Brommagnesium und Bromzink krystallisirte Doppelsalze erhalten; die Zusammensetzung dieser ist indels bis jetzt nicht ausgemittelt worden.

IX. Ueber Kieselquecksilberfluorür, Kieselquecksilberoxydfluorid und Kieselquecksilberfluorid;  
von R. Finkener.

Nach Berzelius <sup>1)</sup> verwandelt sich frischgefälltes, noch feuchtes Quecksilberoxydul bei der Digestion mit Kieselfluorwasserstoffsäure in ein blafsgelbes Pulver; ein Theil der Verbindung löst sich in der Flüssigkeit auf, beim Abdampfen in kleinen Krystallen daraus anschliessend. Weder für die Zusammensetzung dieser Krystalle noch für die jenes gelben Pulvers sind von Berzelius analytische Beläge beigebracht worden.

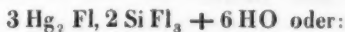
Man erhält das *Kieselquecksilberfluorür* leicht durch Auflösen von kohlensaurem Quecksilberoxydul in Kieselfluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung in wasserhellen prismatischen Krystallen, die durch Waschen mit wenig Wasser und Abpressen zwischen Fließpapier von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien sind.

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknete Substanz angewandt. Ein beim Auflösen derselben in Wasser und wenig Salpetersäure ungelöst bleibender, geringer Rückstand wurde in Abrechnung gebracht. Das Quecksilber wurde als Chlorür, die Kieselfluorwasserstoffsäure als Kieselfluorbaryum bestimmt.

1) Diese Ann. Bd. I, S. 200.

- 1) 1,137 Grm. gaben 0,913 Grm. Quecksilberchlorür und 0,542 Grm. Kieselfluorbaryum.  
 2) 1,035 Grm. gaben 0,836 Grm. Quecksilberchlorür und 0,490 Grm. Kieselfluorbaryum.

Diese Zahlen führen, je nachdem man das Aequivalent des Siliciums zu 21 oder zu 14 annimmt, zu folgender Formel:



wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Gefunden:		
	Berechnet:	I.	II.	Mittel:
$2 \text{ Hg} = 200$	69,20 Proc.	68,34	68,74	68,54
$\text{Si} + \text{Fl}_3 = 71$	24,26 "	24,26	24,10	24,18
$2 \text{ HO} = 18$	6,23 "	—	—	—
	<u>289. 100,00.</u>			

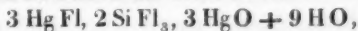
Die untersuchte Substanz kann also als wasserhaltiges Kieselquecksilberfluorür bezeichnet werden.

Berzelius (l. c.) hat angegeben, daß beim Abdampfen einer kieselfluorwasserstoffsäuren Auflösung von Quecksilberoxyd Kieselquecksilberfluorid in kleinen, nadelförmigen, schwach gelblichen Krystallen anschieße.

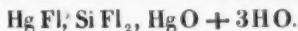
Ich habe gefunden, daß die unter solchen Umständen erhaltenen Krystalle, die übrigens das von Berzelius angegebene Verhalten zeigten, nicht Kieselquecksilberfluorid sind, sondern *wasserhaltiges Kieselquecksilberoxyfluorid*. Es wurden nämlich bei der Analyse der zwischen Fließpapier abgepressten und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle folgende Resultate erhalten:

- 1) 1,162 Grm gaben 0,877 Grm. Schwefelquecksilber und 0,518 Grm. Kieselfluorbaryum.  
 2) 0,903 Grm. gaben 0,679 Grm. Schwefelquecksilber und 0,407 Grm. Kieselfluorbaryum.

Diese Zahlen führen zu der Formel



die sich, wenn man  $\text{Si} = 14$  setzt, in folgender Weise vereinfacht:



	Berechnet:	Gefunden:		
		II.	II.	Mittel:
Si + Fl <sup>3</sup> = 71	23,20 "	22,69	22,94	22,82
O = 8	2,62 "	—	—	—
3 HO = 27	8,82 "	—	—	—
2 Hg = 200	65,36 Proc.	65,06	64,82	64,94
	306. 100,00.			

Das Kieselquecksilberfluorid wird schon bei gewöhnlicher Temperatur vom Wasser zersetzt; dabei tritt ein saures Salz in Lösung, während eine quecksilberoxydreiche basische Verbindung unter Form eines gelben Pulvers abgeschieden wird.

Wird eine Auflösung von Quecksilberoxyd in Kiesel-fluorwasserstoffsäure durch Abdampfen soweit concentrirt, bis sich die obige Verbindung auszuschcheiden beginnt und dann bei einer Temperatur, die 15° C. nicht übersteigt, sich selbst überlassen, so bilden sich wasserhelle, farblose, rhomboëdrische Krystalle, die treppenförmig aneinander gereiht sind. Diese Krystalle sind äußerst unbeständig: sie zerfließen an der Luft und bei wenig erhöhter Temperatur freiwillig und verwittern über Schwefelsäure, so dafs es kaum möglich ist, dieselben mit ihrem normalen Gehalte an Krystallwasser und völlig frei von Mutterlauge darzustellen. Sie sind in Wasser fast vollständig löslich, verhalten sich übrigens wie das Kieselquecksilberoxydfluorid.

Durch rasches Abpressen zwischen Fließpapier so viel wie möglich von der Mutterlauge befreite Krystalle wurden der Analyse unterworfen.

- 1) 1,241 Grm. gaben 0,605 Grm. Schwefelquecksilber = 42,03 Proc. Hg und 0,687 Grm. Kieselfluorbaryum = 28,18 Proc. (Si + Fl<sub>3</sub>).
- 2) 1,366 Grm. gaben 0,747 Grm. Schwefelquecksilber = 47,14 Proc. Hg und 0,862 Kieselfluorbaryum = 32,12 Proc. (Si + Fl<sub>3</sub>).

Diese Zahlen entsprechen annähernd der Formel des *Kieselquecksilberfluorides*.



	Gefunden:	
	I.	II.
Hg = 100	100	100
Si + Fl <sup>3</sup> = 71	67	68.

Auf den Wassergehalt der Verbindung läßt sich aus den erhaltenen Resultaten nicht mit Sicherheit schliessen, da die Verluste zu sehr von einander abweichen. Nimmt man aus den obigen beiden Analysen das Mittel und berechnet den Rest als Wasser, so würde das Salz bestehen in 100 Theilen aus

44,58 Th. Hg
30,15 " Si + Fl <sub>3</sub>
25,27 " HO
<hr/> 100,00.

Mit diesen Zahlen würde sich die Formel  $\text{Hg Fl}_2$ ,  $\text{Si Fl}_2$ ,  $+ 6 \text{HO}$  ziemlich gut in Einklang befinden. Dieselbe verlangt nämlich:

44,5 Proc. Hg
31,5 " Si + Fl <sub>3</sub>
24,0 " HO
<hr/> 100,0.

Die Richtigkeit dieser Formel darf indefs noch nicht als ausgemacht angesehen werden.

#### X. Ueber das Verhalten des Zweifach-Schwefelzinns gegen Iod; von R. Schneider.

Ein inniges Gemenge von 1 Aequiv. Zweifach-Schwefelzinn (Mussivgold) und 2 Aequiv. Iod schmilzt, wenn es bei Luftabschlufs einer langsam gesteigerten Temperatur ausgesetzt wird, zu einer homogenen braunen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten durch und durch krystallinisch erstarrt. Wird die geschmolzene Masse in einer Retorte bei sorgfältig abgehaltener Luft (unter Kohlensäure) bis gegen ihren Siedepunkt erhitzt, so verwandelt sie sich fast vollständig und mit Hinterlassung eines sehr unbedeutenden Rückstandes, in einen dunkelgelben Sublimat, der sich in

den kälteren Theilen der Retorte als ein lockeres Haufwerk kleiner glänzender Krystalle ansetzt.

Vor diesem gelben Sublimat erscheinen gewöhnlich einzelne lange dünne Krystalle von der Farbe des Iods. Dieselben scheinen aus Iodschwefel zu bestehen, denn sie verlieren beim Liegen an der Luft Iod unter Hinterlassung von reinem gelben Schwefel. Sie wurden stets nur in sehr geringer Menge erhalten, so daß auf eine nähere Untersuchung derselben nicht eingegangen werden konnte.

Der gelbe Sublimat löst sich, ebenso die durch Zusammenschmelzen von Iod und Mussivgold unmittelbar erhaltene Masse, leicht und vollständig in Schwefelkohlenstoff mit gelbbrauner Farbe. Diese Lösung giebt beim langsamen Verdampfen, und zwar bis auf den letzten Tropfen, schöne, bisweilen ziemlich große Krystalle von der Farbe des zweifach chromsauren Kalis, deren Stichpulver gelb ist und die fast stets gekrümmte Flächen zeigen, wodurch die Erkennung ihrer Form wesentlich erschwert wird. Sie scheinen dem zwei- und zwei-gliedrigen Systeme anzugehören.

Versuche, dieselbe Substanz durch Behandeln von Mussivgold mit einer siedenden Auflösung von Iod in Schwefelkohlenstoff darzustellen, gaben ein negatives Resultat: Mussivgold wird von einer solchen Lösung durchaus nicht angegriffen. Dagegen nimmt dieselbe das auf nassem Wege dargestellte, sorgfältig getrocknete Zweifach - Schwefelzinn langsam auf und giebt dann beim Verdampfen Krystalle, die mit den oben erwähnten, durch Sublimation erhaltenen übereinstimmen.

Bei der Analyse wurde die Verbindung durch längere Digestion mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit zersetzt, aus der filtrirten Lösung das Iod als Iodsilber gefällt und der Rückstand (aus Zinnoxid und Schwefel bestehend) durch Glühen in reines Zinnoxid verwandelt.

Behufs der Schwefelbestimmung wurde die pulverisirte Substanz im langhalsigen Kolben mit Chlorwasserstoffsäure und chloresurem Kali in der Kälte behandelt, bis sich der

ausgeschiedene Schwefel vollständig oxydirt hatte und aus der verdünnten Lösung die Schwefelsäure durch Barytlösung gefällt. Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wurde in einem Falle, nach Beseitigung des überschüssigen Baryts durch Schwefelsäure, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzinn durch Rösten in Zinnoxid verwandelt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

- 1) 0,904 Grm. des gelben Sublimat (nicht aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt) gaben 0,199 Grm. Zinnoxid und 1,2375 Grm. Iodsilber.
- 2) 1,152 Grm. desselben Sublimat gaben 0,764 Grm. schwefelsaure Baryterde.
- 3) 1,002 Grm. ausgelesene Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff angeschossen) gaben 0,217 Grm. Zinnoxid und 1,362 Grm. Iodsilber.
- 4) 1,129 Grm. ausgelesene Krystalle (anderer Anschufs) gaben 0,248 Grm. Zinnoxid. Die Iodbestimmung ging in diesem Falle verloren.
- 5) 1,540 Grm. Krystalle (derselbe Anschufs wie 4) gaben 1,033 Grm. schwefelsaure Baryterde und 0,335 Grm. Zinnoxid.

Diese Data führen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, zu der empirischen Formel  $\text{Sn S}_2 \text{J}_2$ .

		Gefunden:					
	Berechnet:	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel:
Sn = 59	17,1 Proc.	17,30	—	17,03	17,27	17,11	17,21
2J = 254	73,6 "	73,89	—	73,45	—	—	73,67
2S = 32	9,3 "	—	9,15	—	—	9,25	9,20
	345. 100,0						100,00.

Der rationelle Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Zinnverbindung ist meiner Ansicht nach  $\text{Sn S J}$ ,  $\text{S J}$ . Ich verkenne nicht das Ungewöhnliche dieser Formel; berücksichtigt man indess das im Folgenden beschriebene Verhalten der fraglichen Substanz gegen chemische Agentien, so wird man zugeben müssen, daß der obige Ausdruck, wenn nicht

der einzig zulässige, so doch derjenige ist, der vor andern unbedingt den Vorzug verdient.

Das Verhalten der Verbindung ist folgendes:

Dieselbe wird durch concentrirte Salzsäure schon in der Kälte vollständig zersetzt: es wird Schwefel abgeschieden, während Zinn und Iod in Lösung treten. In dieser Lösung bewirkt Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Zweifach-Schwefelzinn.

In ähnlicher Weise wirkt Königswasser auf die Verbindung ein, nur dafs ein Theil des ausgeschiedenen Schwefels schnell oxydirt wird.

Auch Salpetersäure bewirkt leicht völlige Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefel, Iod und Zinnoxid und unter theilweiser Lösung des letzteren.

Kalilösung scheidet in der Kälte ein gelblichweisses Pulver, ein Gemenge von Zinnoxid und Schwefel ab, während alles Iod in Lösung übergeht; bei fortgesetztem Kochen mit Kali löst sich Alles zu einer gelben Flüssigkeit, in der Salzsäure einen gelben Niederschlag von Zweifach-Schwefelzinn hervorbringt.

Ganz in derselben Weise wie kalte Kalilösung wirken kohlensaures Natron und Ammoniak in wässriger Lösung, doch erfolgt die Zersetzung etwas langsamer als durch Kali.

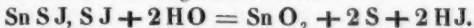
Die Verbindung nimmt bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Ammoniakgas in beträchtlicher Menge auf und verwandelt sich dabei in ein weisses, an der Luft feucht werdendes, in Schwefelkohlenstoff unlösliches Pulver. Die Menge des aufgenommenen Ammoniaks entspricht ziemlich genau 2 Aequiv. auf 1 Aequiv. Sn S J, S J.

Von Schwefelkohlenstoff, ebenso von Chloroform, wird die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher beim Erwärmen, ohne Zersetzung aufgelöst.

Alkohol dagegen wirkt zersetzend ein: es wird gelber pulverförmiger Schwefel abgeschieden, während Zinn und Iod, wohl als Zinniodid, sich mit brauner Farbe auflösen. Diese Lösung läßt an der Luft allmählich Iod verdampfen.

Selbst vom Wasser wird die Verbindung schon bei ge-

wöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen zersetzt; dabei wird ein Gemenge von Zinnoxid und Schwefel abgeschieden, während Iodwasserstoffsäure in Lösung tritt. Abgesehen davon, daß mit dem Iodwasserstoff Spuren von Zinnoxid in Lösung übergehen, verläuft die Reaction ganz glatt und zwar nach folgendem Schema:



Aus diesem Verhalten, namentlich dem gegen Salzsäure, Alkalien und Wasser, geht zunächst das hervor, daß die fragliche Verbindung Zinn unter einer dem Zinnoxid entsprechenden Form enthält. Diese aber kann bei den gegebenen Zahlenverhältnissen kaum eine andere seyn als:  $\text{Sn SJ}$ . Man muß sich diese Substanz, die übrigens für sich noch nicht dargestellt worden ist, aus  $\text{Sn S}_2$  entstanden denken durch Vertretung eines Aequiv. S durch ein Aequiv. J, in derselben Weise etwa, wie man sich die Chlorschwefelsäure ( $\text{S Cl O}_2$ ) durch Vertretung eines Aequiv. O durch ein Aequivalent Cl aus der Schwefelsäure hervorgegangen denkt.

Neben dem Werthe  $\text{Sn SJ}$  kann in der untersuchten Substanz offenbar nur JS, d. h. Einfach-Iodschwefel enthalten seyn. Die Annahme dieses Iodschwefels als Bestandtheil einer complicirteren Verbindung erscheint um so weniger gewagt, als dieser Stoff bereits für sich dargestellt ist. Er wird, wie nächstens ausführlicher gezeigt werden soll, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Einfach-Chloriod erhalten.

Die Einwirkung des Iods auf Zweifach-Schwefelzinn verläuft demnach so, daß die Hälfte des Schwefels durch eine äquivalente Menge Iod ersetzt wird, und daß der verdrängte Schwefel sich mit dem zweiten Aequivalente Iod zu Iodschwefel vereinigt ( $\text{Sn S}_2 + 2\text{J} = \text{Sn SJ, SJ}$ ).

Die hier besprochene Verbindung, die als *Iodschwefel-Iodschwefelzinn* bezeichnet werden könnte, steht in ihrer Constitution den Substanzen ziemlich nahe, die H. Rose <sup>1)</sup>

1) Diese Annal. Bd. 42, S. 517.

bei der Einwirkung von Chlor auf die Sulfide negativer Metalle erhalten hat, z. B.  $\text{Sn Cl}_2$ ,  $2 \text{ S Cl}_2$  oder  $\text{As Cl}_3$ ,  $3 \text{ S Cl}$ .

## V. Mittheilungen aus der Mineralien-Sammlung des Hrn. Dr. Krantz; von Dr. G. vom Rath.

### I. Ueber die Krystallform des Akmits.

Die Beobachtung einer bisher nicht erwähnten Fläche am Akmit veranlafte mich die bereits bekannten Flächen dieser merkwürdigen Art der Augit-Gattung einer neuen Bestimmung zu unterwerfen. Hierdurch gelangte ich zu der Ueberzeugung, daß nicht alle Flächen des Akmits richtig bestimmt waren, wie denn auch die verschiedenen Autoren sie verschieden auffassen. Die Formgleichheit mit dem Augit bleibt indess unangezweifelt.

W. Haidinger (Pogg. Ann. Bd. V, S. 158) führt allein für das verticale rhombische Prisma und die gewöhnlichen Augit-Endflächen ( $a' : \frac{1}{2} b : c$ ) Mitscherlich's Winkelmessungen an. Die beigegebene Fig. 2 Taf. III zeigt allerdings auch die beiden steilen für den Akmit charakteristischen Flächenpaare. Diese Zeichnung, welche sich als Fig. 7 auch in N. B. Möller's „*Nogre Bemærkninger om Akmit*“ im *Magazin for Naturvidenskaberne* findet, und von Dana u. A. wieder aufgenommen worden, ist indess nicht ganz richtig, indem der durch die steilen Flächenpaare  $o$  oder  $z$  auf  $r$  (Querfläche) gebildete ebene Winkel nicht spitz genug ist.

Miller in Phillip's Mineralogy giebt für die beiden in seiner Figur  $o$  und  $z$  genannten Flächenpaare ein krystallographisches Zeichen nicht an, hält sie also wohl nicht für sicher bestimmt. Doch giebt er die Neigung ihrer Combinationskante zur Verticalaxe  $c = 14^\circ 10'$  an. Wenn in

der, Seite 305 gegebenen Projection die Kante  $\frac{s}{z}$  derjenigen zwischen  $z$  und  $m$  parallel seyn soll, so ist sie gleichfalls nicht genau richtig. Quenstedt nennt als Endigungsflächen aufser ( $a' : \frac{1}{2} b : c$ ) ein Flächenpaar ( $\frac{1}{2} a' : \frac{1}{8} b : c$ ). Dieses führt namentlich auch Naumann an als 4P. Ich habe es niemals gefunden. Dufrénoy's *Traité 2<sup>me</sup> Ed. T. IV, p. 463* enthält in der Beschreibung der Akmit-Form einen Widerspruch. Er sagt: »*les cristaux sont terminés par un pointement aigu à quatre faces, résultant de la modification  $e_3$* .« Unter diesen Flächen können nur die entsprechenden des Diopsids verstanden seyn, nämlich ( $\frac{1}{2} a' : \frac{1}{4} b : c$ ), was durch Vergleichung der Figuren klar ist. Beides aber, die Akmit-Figur 370, Pl. 206 und das Flächenzeichen ist irrig. Weiterhin giebt indess Dufrénoy die Neigung der seitlichen Endkante, seiner Modification  $e_3$  gegen die Längsfläche zu  $165^\circ 5'$ , diejenige der vordern Endkante zur Querfläche zu  $162^\circ 30'$  an, Winkel, welche die Lage unseres Flächenpaares  $o$  richtig bestimmen, doch der Figur widersprechen.

Nachdem ich die Bestimmung der Akmit-Flächen vollendet, erhielt ich durch die Güte des Prof. G. Rose eine von des sel. Weifs Hand herrührende Etiquette zum Akmit mitgetheilt. Dieselbe lautet:

»Die besonders ausgezeichnete neue Fläche am sogenannten Wernerin (der ältere vom Entdecker Prof. Ström dem Akmit gegebene Name, welcher durch den mehr bezeichnenden von Berzelius verdrängt wurde) scheint ( $\frac{1}{11} a' : \frac{1}{12} b : c$ ) zu seyn. Diese wäre gegen  $s^1$ )  $133^\circ 48'$  und gegen  $M^2$ ) (was aber nach oben gebogen zu seyn pflegt)  $167^\circ 59'$  geneigt.«

»Die zweite neue Fläche der entgegengesetzten Seite des Endes wäre sonach vermuthlich ( $\frac{1}{9} a : \frac{1}{12} b : c$ ), da sie offenbar das Verhältniß von  $b$  und  $c$  mit ersterer gemein

1)  $s = (a' : \frac{1}{2} b : c)$ .

2)  $M = (a : b : \infty c)$ .

hat, und sie außerdem wahrscheinlich zwischen  $s = (a' : \frac{1}{2} b : c)$  und  $(a : b : \infty c)$  liegt.“

Die Bestimmung jener ersten Fläche trifft in der That scharfsinnig das Wahre. An ausgezeichneten Krystallen konnte ich mich überzeugen, daß die zweite Fläche nicht zwischen  $(a' : \frac{1}{2} b : c)$  und  $(a : b : \infty c)$  fällt; so muß auch ihr Zeichen ein anderes seyn als das oben gegebene.

Außer den Akmiten der Krantz'schen und unserer Univ. Sammlung zu Poppelsdorf konnte ich sämtliche freie Krystalle der Berliner Sammlung benutzen. Dank der Zuvorkommenheit des Prof. G. Rose, im Ganzen etwa 50 freie Krystalle und viele in Quarz eingeschlossene.

*Flächenbestimmung.* Zunächst finden wir am Akmit die dem gemeinen Augit nie fehlenden Flächen:

$T$  (in den Fig.), verticales rhombisches Prisma  $(a : b : \infty c)$ ,

$b$ , Längsfläche  $(b : \infty a : \infty c)$ ,

$a$ , Querfläche  $(a : \infty b : \infty c)$ ,

$s$ , schiefes rhombisches Prisma, Augit-Paar,  $(a' : \frac{1}{2} b : c)$ .

Dazu tritt häufig

$x$ , Schiefendfläche  $(a' : c : \infty b)$ .

Außer  $s$  habe ich folgende drei zuspitzende Flächenpaare bestimmen können:

$o$ , auf der Hinterseite  $(\frac{1}{11} a' : \frac{1}{11} b : c)$ ,

$z$ , auf der Vorderseite  $(\frac{1}{3} a' : \frac{1}{11} b : c)$ ,

$m$ , auf der Hinterseite  $(\frac{1}{3} a' : \frac{1}{2} b : c)$ .

Die Flächen  $o$  stumpfen demnach die Kante  $\frac{s}{T}$  ab. Zwischen  $s$  und  $o$  sah ich beim Akmit nie Flächen auftreten. In dieser Zone liegen die beiden Diopsid-Flächenpaare.

$$(\frac{1}{3} a' : \frac{1}{4} b : c),$$

$$(\frac{1}{3} a' : \frac{1}{6} b : c),$$

so daß zwei Glieder, nämlich

$$(\frac{1}{7} a' : \frac{1}{8} b : c),$$

$$(\frac{1}{9} a' : \frac{1}{10} b : c).$$

übersprungen werden, welche überhaupt bei den Mineralien der Augit-Gattung noch nicht sicher beobachtet zu seyn scheinen. — Das steil geneigte Flächenpaar  $o$  ist bis



her weder beim Falsait noch beim Diopsid vorgekommen. Als ich die Diopside der Krantz'schen Sammlung auf steilere Flächenpaare als das  $(\frac{1}{3}a' : \frac{1}{6}b : c)$  untersuchte, fand ich zwar solche nicht, wohl aber an einem Krystalle von der Mussa-Alpe, die Schiefendfläche

$$(\frac{1}{11}a : c : \infty b)$$

auf der Vorderseite. Die Neigung der kleinen glänzenden Fläche gegen die Querfläche fand ich ungefähr  $= 162\frac{1}{4}^\circ$ . Nimmt man beim Diopsid die Neigung der Fläche  $x = (a : c : \infty b)$  gegen die Verticalaxe  $= 73^\circ 54'$ , die vordere Gegenfläche  $P$  gleichgeneigt, so folgt für die Neigung der Fläche  $(\frac{1}{11}a : c : \infty b)$  gegen die Axe  $17^\circ 29'$ .

Die Flächen  $z$  bilden mit  $o$  Kanten, welche in der Axenebene ( $bc$ ) liegen. Aus der Diagonal-Zone einer vordern Schiefendfläche  $(\frac{1}{3}a : c : \infty b)$  sind bei den übrigen Gliedern der Augit-Gattung keine Flächen bekannt. Beim Diopsid entwickeln sich auf der vordern Seite drei Flächenpaare mit der schief laufenden Kante  $(\frac{1}{3}a : c)$ , nämlich:

$$(\frac{1}{3}a : \frac{1}{2}b : c)$$

$$(\frac{1}{3}a : \frac{1}{4}b : c)$$

$$(\frac{1}{3}a : \frac{1}{3}b : c).$$

Die Flächen  $m$ , welche gewöhnlich als Abstumpfungen der Kanten  $\frac{s}{a}$  erscheinen, gehören in die Diagonal-Zone einer gleichgeneigten hintern Gegenfläche zu derjenigen, auf welche  $z$  führt, d. h. die Kante  $\frac{z}{z}$  ist zur Axe  $c$  gleichgeneigt wie die Kante  $\frac{m}{m}$ . Aus der Diagonalzone derselben Schiefendfläche wie  $m$  finden sich beim Diopsid die Flächen  $(\frac{1}{3}a' : \frac{1}{6}b : c)$ .

Außer bei dem Akmit ist bei den augitischen Mineralien weder die Fläche  $(\frac{1}{3}a' : \frac{1}{6}b : c)$  bisher beobachtet, noch eine ähnlich liegende Fläche auf der Hinterseite, d. h. eine solche, welche die Kanten zwischen der Querfläche und einem augitischen Flächenpaar abstumpfen würde. Wohl findet sich auf der vordern Seite beim Falsait und Diopsid das Flächenpaar  $(\frac{1}{3}a : \frac{1}{2}b : c)$ , welches eine ähnliche Lage

hat, wie jenes  $m$ , indem es die Kante zwischen der Querfläche und dem Flächenpaar ( $a : \frac{1}{2}b : c$ ), — welches ja zuweilen auf der Vorderseite erscheint — abstumpfen würde.

**Zonen.** Aufser der horizontalen Zone und der Diagonalzone von  $x$  verdienen folgende Erwähnung, zu deren Uebersicht Fig. 1 Taf. III diene, bei welcher die Hinterseite der Axe  $a$  ( $a'$ ) nach vorne gewandt ist.

Endkantenzone: 1)  $s, m', T'$  auf der hintern Seite. Die Zonenpunkte (1, 1) erhalten die Coordinaten ( $\frac{1}{3}a' : \frac{1}{3}b$ ).

2)  $s, o, T$ , auf der vordern Seite. Zonenpunkte (2, 2)  $= (a : b)$ .

3)  $s, m, T$ , auf der hintern Seite. Zonenpunkte (3, 3)  $= (\frac{1}{2}a' : \frac{1}{2}b)$ .

Zonen deren Axen in der Axenebene ( $bc$ ) liegen:

4)  $s, m, a$ . Zonenpunkte (4, 4)  $= (oa : \frac{1}{2}b)$ .

5)  $s, o, a$ . Zonenpunkte (5, 5)  $= (oa : \frac{1}{12}b)$ .

Der Anblick der Figur lehrt, dafs nicht in eine Zone gehören  $s : z : T'$ , wie Weifs vermuthete. Auch bilden keine Zone die Flächen  $o' : m' : z$ .

**Winkel.** Die genaue Bestimmung der Axenelemente des Akmits ist eine missliche ja unlösbare Aufgabe.

Legt man zu Grunde die beiden Neigungen

$$T : T \text{ (vorne)} = 87^\circ 15'$$

$$s : s = 120^\circ 0'$$

und ein rechtwinkliges Axensystem, so ergibt sich das Axen-Verhältnifs

$$a : b : c = 1,049 : 1 : 0,302.$$

		Berechnet.
Kante	$\frac{s}{s} : \text{Axe } c$	$= 73^\circ 56'$
»	$\frac{m}{m} : \text{ » }$	$= 34 \quad 47$
»	$\frac{o}{o} : \text{ » }$	$= 17 \quad 31$
»	$\frac{z}{z} : \text{ » }$	$= 34 \quad 47$
»	$\frac{o}{z} : \text{ » }$	$= 15 \quad 25\frac{1}{2}$

Kante	$\frac{o}{z} : \frac{o}{z}$	Berechnet.	Beobachtet.
	$x : a$	$= 30^\circ 51'$	
	$s : a$	$= 106 \quad 4$	
	$s : T$	$= 103 \quad 51$	$104^\circ$
	$x : T$	$= 121 \quad 54$	
	$T : a$	$= 101 \quad 1$	
	$s : b$	$= 133 \quad 37\frac{1}{2}$	
	$m : m$	$= 120 \quad 0$	
	$m : x$	$= 141 \quad 59$	$141 \quad 30'$
	$m : T$	$= 137 \quad 9$	
	$m : s$	$= 116 \quad 21\frac{1}{2}$	
	$m : a$	$= 142 \quad 55$	
	$m : b$	$= 140 \quad 56$	$141 \quad 7$
	$o : o$	$= 109 \quad \frac{1}{2}$	
	$o : o$	$= 85 \quad 4\frac{1}{2}$	$85$
	$o : \text{Axen-Eb. } (bs)$	$= 49 \quad 55$	
	$o : T$	$= 167 \quad 40$	
	$o : s$	$= 134 \quad 14\frac{1}{2}$	
	$o : a$	$= 130 \quad 8\frac{1}{2}$	$130$
	$o : b$	$= 137 \quad 28$	
	$o : m$	$= 148 \quad 17$	$147 \quad 45$
	$z : z$	$= 51 \quad 37\frac{1}{2}$	$51 \quad 30$
	$z : \text{Axen-Eb. } (bc)$	$= 69 \quad 3$	
	$z : T$	$= 153 \quad 55$	
	$z : s$	$= 99 \quad 33\frac{1}{2}$	
	$z : a$	$= 110 \quad 57\frac{1}{2}$	$111 \quad 15$
	$z : b$	$= 154 \quad 11$	
	$o : z$	$= 118 \quad 58$	$118 \quad 30$
	$s : \underline{s}$ (Zwillingsk.)	$= 152 \quad 18$	
	$z : \underline{o}$ (Zwillingsk.)	$= 160 \quad 52$	

Die Beschaffenheit der Flächen stellt genauen Winkelmessungen am Akmit die größten Schwierigkeiten entgegen. An den beiden Krystallen, welche das Flächenpaar  $s$  am glänzendsten und eben ausgebildet zeigten, maß ich die Combinationskante

119° 45 (bei dem einen)

120 20 (bei dem andern).

Andere Krystalle gaben noch etwas gröfsere Abweichungen. Der der Rechnung zu Grunde gelegte Winkel der Prismenkante ist das Mittel aus mehreren Messungen an den besten Krystallen, welche zwischen 86° 50' und 87° 30' schwankten. Die einander sich entsprechenden Prismenkanten ein- und desselben Krystalls geben häufig nicht gleiche Werthe. So fand ich an ein- und demselben Krystall die vordere Prismenkante = 87° 20', die hintere = 87° 3'. Auch die seitlichen Kanten waren verschieden. — Alle diese Messungen führte ich an einem grofser Genauigkeit fähigen Goniometer aus, welches durch einen Schlitten-Apparat die genaue Centrirung der zu messenden Kante ermöglichte. — Dennoch sind die Flächen *T* und *s* die ebensten und vollkommensten des Krystalls.

Die Querfläche ist gestreift gewölbt und giebt nie ein genaues Bild.

Die Fläche *P* ist von sehr unregelmäfsiger Bildung, wie man aus ihren Combinationskanten mit *s* ersieht. Gewöhnlich gehen dieselben einander nicht parallel, sind gebogen, indem sie in geschwungenen Linien nach oben theils convergiren, theils divergiren. Zuweilen divergiren an demselben Krystall jene Combinationskanten auch nach oben und unten zugleich.

Die steilen Flächenpaare *z* und *o* sind in ihrem untern Theile gebogen, indem sie gegen die Prismenflächen hin steiler werden. Dadurch geschieht es, dafs der ebene Winkel auf *T*, welcher der Ecke *zTT'* anliegt, in der Natur etwas stumpfer erscheint, als in der Figur. Diese Biegung der steilen Flächen erinnert an ähnliche Erscheinungen der spitzen Rhomboëder bei Kalkspath und Quarz.

Die Gründe für die Abweichungen der Kantenwinkel liegen unzweifelhaft in der Umbüllung der Krystalle durch Quarz. Als die Akmite noch nicht völlig starr, legte sich der Quarz um sie, wodurch sie gedrückt und zuweilen auffallend gebogen wurden.

*Die Ausbildungsweise* der Krystalle ist säulenförmig. Die Querfläche stets breiter als die Längsfläche. Jene ist zuweilen zur Tafelfläche ausgedehnt. Die Längsfläche fehlt nicht selten. Das Krystallende ist entweder spitz oder stumpf. Die spitze Endigung ist die gewöhnliche, bedingt durch das Herrschen der Flächen  $z$  und  $o$ . Die Flächen  $s$  sind dann klein,  $x$  fehlt oft ganz.

Die seltenere stumpfe Endigung der Krystalle entsteht durch das Schwinden oder Fehlen der Flächen  $o$  (und  $z$ ). Dann bildet  $s$  allein oder fast allein die Zuspitzung.

Die Flächen  $m$  treten sowohl zum spitzen als zum stumpfen Ende hinzu.

Die spitz und die stumpf endenden Krystalle sind ziemlich geschieden; kaum durch Uebergangsformen verbunden. Da nun die Krystalle immer an einem Ende abgebrochen sind, so könnte man wohl der Meinung seyn, die verschiedene Ausbildung gehöre den zweierlei Enden der Krystalle an, welche dann eine gewisse Enantiomorphie besäßen. Dem ist aber nicht so. Alle mir vorliegenden Krystalle zeigen ohne Ausnahme dasselbe Ende ausgebildet, und nur dieses. Es leuchtet dieß aus Folgendem hervor. Alle jene Akmite ausnahmslos sind Zwillinge nach dem gewöhnlichen Gesetze beim Augit: Zwillings-Ebene die Querfläche. Die Enden des Zwillings sind nun verschieden, unten durch ein Dach  $xx$  oder ein rhombisches Octaëder  $ss$  gebildet, oben einspringende Kanten zeigend. Die Akmite zeigen nur jenes erste, also untere Ende frei. Consequenter Weise mußte man die Spitze daher abwärts stellen und zeichnen. Statt dessen habe ich in den Fig. 2 und 3 Taf. III die Spitzen zwar aufwärts gekehrt doch die hintere Seite zur vordern gemacht.

Die stumpf endenden Krystalle theilt die Zwillings-Ebene in zwei symmetrische gleiche Hälften. Mit großer Regelmäßigkeit sieht man die Gränze auf der Längsfläche hinablaufen, oder in der seitlichen Prismenkante. Fände eine solche gleichmäßige Ausbildung beider Individuen an den spitz endenden Krystallen statt, so würde man niemals die

Flächen  $z$  zu sehen bekommen. Diese sind indess fast immer sichtbar, wenn auch oft nur schmal ausgebildet: weil bei den spitzen Zwillingsskrystallen fast stets das eine Individuum vor dem andern das Uebergewicht hat. So zieht sich die Gränze auf der Prismenfläche selbst hinab. Den gewöhnlichen spitzen Zwilling stellt Fig. 4 Taf. III dar, in gerader Projection auf die Axenebene ( $ac$ ) gezeichnet.

Jede der Zwillingshälften besteht gewöhnlich nicht durchaus aus Einem Individuum, sondern schließt eine äußerst dünne Lamelle ein, welche liegt wie die Nachbarhälfte. So sieht man besonders in der Mitte der Zwillingssgruppe feine Linien parallel zur Querfläche an der Krystall- Umgränzung erscheinen, und wird dadurch lebhaft an die ähnliche Erscheinung beim Aragonit erinnert. Aus der einseitigen Endausbildung des Akmits muß man den weiteren Schluß ziehen, daß die Krystalle auf- und nicht eingewachsen sind. In den Lehrbüchern heißt es zwar, die Krystalle seyen in Quarz eingewachsen. Dieser Quarz ist indess unzweifelhaft eine spätere, die Krystalle umhüllende Bildung; sie selbst sitzen auf den Saalbändern eines Ganges aufgewachsen. Dieser Schluß, welcher allerdings eine Hypothese involvirt, nichts desto weniger aber genügend ist, gilt für die Oertlichkeit von Rundemyr im Kirchspiel Eger (südliches Norwegen). Von diesem Fundorte sind Stücke in allen Sammlungen.

Nun kommt nach Möller (Nachricht über den Fundort des Akmits (Pogg. Ann. Bd. V, S. 177) der Akmit noch an einem anderen Orte des südlichen Norwegens bei Klefs in der Nähe von Porsgrund vor: »mit vielen Zirkonen im Zirkonsyenit, als vorwaltender Bestandtheil desselben, indem er die Stelle der Hornblende vertritt.«

Ueber Form und Ausbildung dieses Akmits kann ich nur nach einem einzigen Stücke Nachricht geben, welches unsere Universitäts-Sammlung besitzt. Zahlreiche dünne Nadeln von pistaziengrüner Farbe durchschießen in paralleler Lage einen weißen Feldspath. Von Endigungsflächen der Nadeln ist nichts wahrzunehmen. In der horizontalen

Zone überzeugte ich mich von der Anwesenheit des augitischen Prismas und der Querfläche.

Die Angabe Möller's, die Hornblende würde vertreten durch eine Augit-Art, verdient gewiss Interesse und Bestätigung. Sind in der That die Akmit-Zwillinge von Rundemyr aufgewachsen, so liegt es nahe, dieselben mit dem Skolezit zu vergleichen, welcher aufgewachsen weifs in Zwillingen sich zeigt, und dann stets mit demselben Ende frei.

Interessant ist auch die Vergleichung mit dem Falsait vom Monzoni-Berge. Wie uns v. Richthofen belehrt, ist diese Augit-Art auf die Berührungsstellen von körnigem Hypersthenit beschränkt. Die Stücke in den Sammlungen zeigen die Falsait-Krystalle auf einer derben Masse gleicher Art aufgewachsen. Der kohlensaure Kalk ist weggeätzt: Die meisten sind Zwillinge, am Ende begränzt durch die Flächen ( $a : \frac{1}{3}b : c$ ). Meist bilden diese Flächen am freien Ende ein Octaëder. Dann also entspricht das freie Ende der Falsaite dem aufgewachsenen der Akmite. Zuweilen sieht man aber auch am Ende einspringende Kanten, ja beide Enden unmittelbar neben einander hervorragen. Krystalle durch Zwillingbildung enantiomorph, verhalten sich also genau so wie wahrhaft enantiomorphe (Turmalin, Kieselzinkerz). In Betreff ihrer Anhaftung sind die Enden bald indifferent, bald sind sie es nicht.

## 2. Augit-Krystalle von Warwick (Orange County) im St. New-York.

Die Augit-Krystalle von Warwick, welche durch ihre eigenthümliche Ausbildung Interesse erregen, sind in unregelmässigen Gruppen zusammengehäuft und verwachsen. Mit Ausnahme der Stellen, an denen sie an einander haften, sind sie ringsum ausgebildet. Diefs, sowie die abgerundeten Kanten, und das ganze Ansehen der Krystalle lassen keinen Zweifel, dafs sie ursprünglich in körnigem Kalkstein eingewachsen gewesen, von dem indess wohl durch Behandlung mit Säure die vorliegenden Stücke gänzlich befreit sind. Hellbrauner, in dünnen Blättchen farbloser Glimmer ist dem Augit auf- und eingewachsen.

In den Krystallgruppen sind einfache und Zwillings-Krystalle vielfach durcheinander gehäuft. Beide unterscheiden sich recht auffallend in ihrer Flächenausbildung.

Die Einzelkrystalle sind tafelförmig, eine Gestalt in welcher der Augit gewiss höchst selten beobachtet ist. Wie die Fig. 5 Taf. III darstellt, ist die vordere Schiefendfläche

$$P = (a : c : \infty b)$$

zur Tafelfläche ausgedehnt. Die hintere Gegenfläche

$$x = (a' : c : \infty b)$$

fehlt zwar nicht, ist aber sehr klein. Als schmale oft nur linienähnliche Flächen erscheint das gewöhnliche augitische Flächenpaar

$$S = (a' : \frac{1}{2} b : c).$$

Die Augit-Tafel erhält einen sechsseitigen Umriss durch die Combination des rhombischen Prismas mit der Längsfläche

$$T = (a : b : \infty c), \quad b = (b : \infty a : \infty c).$$

Die Querfläche  $a$  ( $a : \infty b : \infty c$ ) fehlt nicht, ist aber stets schmaler als die Längsfläche. Als Abstumpfungen der Kanten zwischen der Tafelfläche und dem verticalen rhombischen Prisma erscheint vorn das Flächenpaar

$$m = (\frac{1}{3} a : \frac{1}{2} b : c)$$

hinten das Flächenpaar

$$u' = (\frac{1}{3} a' : \frac{1}{4} b : c).$$

Die größte mir vorliegende Krystalltafel misst nicht ganz 2 Zoll bei einer Dicke von etwa 4 Linien. Alle sind sehr gleichmäfsig ausgebildet in der Weise wie es die Zeichnung darstellt.

Die schönen symmetrischen Zwillinge zeigt Fig. 6 Taf. III und haben eine prismatische Gestalt, wenn auch die Flächen der horizontalen Zone nicht ganz so ausgedehnt sind wie in der Zeichnung, welche das untere Krystallende wegen des größeren Flächenreichthums aufwärts gewandt zeigt. Das eine Ende hat die Gestalt eines rhombischen Octaëders, gebildet durch Combination der vordern Flächenpaare  $m m$  der beiden Individuen. An dem andern flächenreicheren Ende erscheint die hintere Endfläche  $x$  und die beiden Flä-



chenpaare *s* und *u*. Die horizontale Zone zeigt das rhombische Prisma *T*, Längs- und Querfläche. Die Tafelfläche der Einzelkrystalle erscheint an den Zwillingen gar nicht. Die Zwillingsgrenze läuft deutlich sichtbar über die Mitte der Längsfläche. Der größte Krystall dieser Art erreicht ungefähr 2 Zoll.

Die ungefähre Neigung der Flächen gegen einander konnte nur mit Hülfe des Anlege-Goniometers ermittelt werden. Die Krystalle sind mit einer bräunlichgelben Verwitterungsrinde überzogen, die Oberfläche mit dem Messer ritzbare. Die ursprüngliche Farbe, welche wohl im Innern an der Oberfläche aber nur an einzelnen Stellen erhalten, ist lichtgrün, durchsichtig. Deutlich treten Zusammenwachsungsflächen parallel der vordern Schiefendfläche *P* hervor. Man könnte sie wohl für eine Spaltbarkeit halten. Doch erkennt man mit der Lupe deutlich, daß sie von unregelmäßigen Unterbrechungen während des Wachsens herrühren. Die verschieden dicken Schichten, von durchsichtiger Augit-Masse, werden durch sehr feine Lagen einer gelben, erdigen Substanz getrennt. Wie die tafelförmigen Einzelkrystalle, so haben sich auch die Zwillinge gebildet, obgleich die Fläche *P*, der parallel die Verwachsungsflächen lagern, hier nicht vorhanden.

Vor den andern glanzlosen Flächen zeichnen sich die Flächen der horizontalen Zone aus durch ihren seidenähnlichen Schimmer. Man gewinnt leicht die Ueberzeugung, daß dieser Schimmer nicht bei derjenigen Stellung des Krystalls entsteht, bei der die schimmernde Fläche selbst glänzen würde. Unzählige farblose, frische Hornblende-Krystalle sitzen auf den zersetzten Augit-Flächen und bringen, indem sie auf denselben in gleicher Stellung verwachsen sind, jenen Schimmer hervor.

Die Art und Weise wie die Hornblende auf dem Augite sitzt, erinnert lebhaft an die Verwachsung des Albits mit dem Feldspath, welche von Hirschberg in Schlesien und anderen Orten bekannt ist. Hier wie dort haften die neugebildeten Krystalle auf zersetzten Flächen. Die Umände-

zung des Augits in Hornblende, welche Gustav Rose zuerst im Ural beobachtete und im zweiten Theile seines Reisewerks ausführlich begründete, kann man sich auf eine zweifache Weise vorstellen.

Die Hornblende kann bei ihrer gleichen Zusammensetzung mit dem Augit unmittelbar aus diesem durch Paramorphose entstehen, oder es wird die Augit-Substanz zunächst zerstört, dann erst die Hornblende neu gebildet.

Der Anblick der Krystalle von Warwick spricht wohl für die letztere Bildung, denn die Hornblende sitzt auf verwitterten Flächen. In andern Fällen, z. B. bei den eingewachsenen Uranit-Krystallen, könnte die Hornblende unmittelbar durch Umsetzung der kleinsten Augit-Theilchen entstanden seyn.

### 3. Gediegen Silber pseudomorph nach Sprüdglasserz.

Dafs das gediegene Silber aus der Schwefelverbindung und aus den Schwefelsalzen dieses Metalls durch Reduction entstanden sey, wird durch G. Bischof in seinem großen Werke (Bd. II, S. 2063 bis 2072) sehr wahrscheinlich gemacht, und für einzelne Fälle bewiesen. Ein von Przibram (wahrscheinlich von der Gruppe Anna) herrührendes Stück *Bleiglanz* mit aufsitzendem *gediegen Silber* liefert einen weitern Beweis für die sekundäre Bildung des Silbers.

In einer Druse des blättrigen Bleiglanzes sitzen körnige Partien von Silber, welche aus lauter in einander verstrickten Fäden bestehen. Eine dieser Partien, welche besonders geschützt in einer Höhlung ruht, zeigt Krystallform, besteht indess im Innern wie an dem abgebrochenen Ende kenntlich, aus denselben Silber-Fäden wie auch die formlosen Partien. Der Krystall ist säulenförmig, 2 Linien lang,  $1\frac{1}{2}$  Linien dick und zeigt in der horizontalen Zone acht Flächen, welche in der beistehenden Fig. 7 Taf. III im Querschnitt erscheinen. Die Flächen *m* und *b* sind gleich ausgedehnt zu einer sechsseitigen Säule. Sehr schmal wird die vordere Kante  $\frac{m}{m}$  durch *a* abgestumpft. Die Endausbildung des Krystalls

bietet nichts Entscheidendes, nur das eine Ende ist begränzt durch eine unregelmäßige, gewölbte Gradendfläche. Auch die verticalen Flächen sind einer genauern Messung nicht fähig, da sie nicht glänzend sind. Indem ich aber den Krystall mit dem Querschnitt eines Sprödglasserz-Krystalles verglich, stimmte in der verglichenen Zone Alles vollkommen überein.  $m$  ist das rhombische Prisma, dessen vordere stumpfe Kante von  $115^{\circ} 39'$  schmal durch die Querfläche abgestumpft wird.  $b$  ist die mehr ausgedehnte Längsfläche, wie sie stets beim Sprödglasserz erscheint.

Die Ansicht, daß dies Silber aus Sprödglasserz entstanden, wird dadurch besonders gestützt, daß dies silberreiche Erz auf Bleiglanz so häufig zu Przibram sich findet. Wollte man den wahrscheinlichen Fehler der oben angeführten Winkel-Vergleichung etwas groß annehmen, so ließen sich die verticalen Flächen allerdings auch auf die entsprechenden des Rothgültigerzes zurückführen. In diesem Falle wäre unser Krystall ein Zwilling nach einem der drei beim Rothgültigerz sich findenden Gesetze, Zwillingsebene die Gradendfläche, Zusammenwachsungsebene eine Fläche des hemiëdrischen 2 sechsseitigen Prismas ( $b$ ), s. Fig. 8 Taf. III.  $a$  ist das erste sechsseitige Prisma,  $b$  das zweite hemiëdrische. Ist die erstere Ansicht, was wohl kaum zu bezweifeln, die richtige, so erklärt sich die Umwandlung einfach dadurch, daß Antimon und Schwefel fortgeführt wurde, und das Silber allein den Raum erfüllt.

Sprödglasserz  $\text{Ag}^6 \text{Sb}''' = \text{Silber } 70,3 \text{ Antimon } 14,0 \text{ Schwefel } 15,7.$

R. Blum in seinem wichtigen Buche über die Pseudomorphosen erwähnt der Umwandlung von Silberglanz ( $\text{AgS}$ ) nach Rothgültigerz  $\text{Ag}^3 \begin{cases} \text{Sb}''' \\ \text{As}''' \end{cases}$ . Der Silberglanz ist bei unserer Pseudomorphose vielleicht eine Mittelstufe der Umbildung gewesen.

Breithaupt macht in seiner Paragenesis aufmerksam auf Pseudomorphosen von gediegen Silber nach Rothgültigerz. Aus G. Bischof's Versuchen geht hervor, daß Sil-

berglanz bei Siedhitze des Wassers durch Wasserdämpfe reducirt werden kann. So bieten sich bei der Erklärung der vorliegenden Pseudomorphose keinerlei Schwierigkeiten dar.

---

VI. *Ein neues krystallisirtes Harz auf Römischem Pech; von Dr. G. vom Rath.*

---

**H**r. Dr. Nauck, Director der Provincial-Gewerbeschule zu Crefeld, theilt mir unter dem 31. März 1860 Folgendes mit:

»Im Herbste 1858 wurde auf dem Gute Lauersfort zwischen hier und Moeurs ein interessanter Fund gemacht, nämlich sechs große Medaillons aus getriebenem Silberblech, mit Pech ausgegossen. Es sind Phalerae, eine Art Ordensschmuck, wie er verdienten Römischen Feldherren als Auszeichnung verliehen zu werden pflegte. Ehe der Besitzer von Lauersfort, Hr. Herm. von Rath diese interessanten und künstlerisch werthvollen Alterthümer Sr. Kgl. Hoheit dem Prinz-Regenten übergab, wurden dieselben in Mainz abgeformt. Bei dieser Gelegenheit wurde aus einem beschädigten Medaillon das Pech herausgenommen; ich erhielt dasselbe zur Untersuchung und fand es unserm gewöhnlichen schwarzen Pech in jeder Hinsicht gleich. In der Mitte des Pechklumpens fand sich aber ein nach aufsen geöffneter Hohlraum, besetzt mit glänzenden, weingelben Krystallen.«

Hr. H. v. Rath, um eine genaue Mittheilung in Betreff des Fundes ersucht, schreibt unter dem 28. Juni:

»Bei einer großen Melioration, der Trockenlegung eines jener hierorts häufig vorkommenden, nahe (etwa 1 Meile fern) dem Rheine gelegenen Sümpfe, welche unzweifelhaft ehemals Stromarme waren, wurden die Phalerae gefunden.

Sie lagen in einem bereits ganz verzehrten kupfernen Kästchen, dessen Inneres völlig mit dem Erdreich des Fundortes, Torf, ausgefüllt war. An der Fundstelle war seit undenklichen Zeiten eine Furth durch den Sumpf; das Kästchen ist dort freiwillig oder unfreiwillig bei der Flucht aus einem Fort, wahrscheinlich Calonae, dessen Trümmer 500 Schritte vom Fundorte entfernt liegen, versenkt worden. Das Fort ist durch Feuer zerstört und Kämpfe müssen hier stattgefunden haben; schon drei verschiedene altgermanische Steinwaffen aus Steinarten, die hier im Gerölle nicht vorkommen, habe ich daselbst in den letzten drei Jahren gefunden. Das Kästchen lag nur  $1\frac{1}{2}$  Fufs unter der jetzigen Oberfläche. Vor 10 Jahren aber habe ich die sehr ungleiche Stelle planiren und möglicher Weise über der Fundstelle einige Fufs abheben lassen. Der Sumpf, heute vollständig entwässert, war früher sehr nafs, so dafs ich schliefen mufs, dafs das Kästchen sich beständig im Wasser befunden habe, und zwar in Torf eingehüllt, diesem grossen Conservator, der mir an andern Stellen Eichenstämme geliefert hat, die ich zu Meubeln verarbeiten konnte, obgleich sie vor mehreren Tausend Jahren versunken seyn mufsten.

Die mir übersandten Krystalle, etwa 6, davon nur die Hälfte mit deutlicher Endkrystallisation, — der ganze Vorrath — safsen noch auf dem Pech, dem sie gleichsam aufgewachsen waren, so dafs sie nur an dem einen Ende ausgebildet sich zeigten.

Das *Krystallsystem* ist ein- und ein-gliedrig, (triklinisch). Siehe Fig. 9 und 10 Taf. III.

Im obern rechten Quadranten vorne betragen die Neigungen der Axen (*c* ist Verticalaxe):

$$a \text{ zu } b = 89^{\circ} 40\frac{1}{3}'$$

$$a \text{ zu } c = 109 \quad 16$$

$$b \text{ zu } c = 89 \quad 50.$$

Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 1,1372 : 1 : 0,9775$$

Die Krystalle zeigten folgende Flächen:

Rhombisches Prisma	$\left\{ \begin{array}{l} t = (a : b : \infty c) \\ l = (a : b' : \infty c) \end{array} \right.$
Querfläche	$a = (a : \infty b : \infty c)$
Doppeltschief-Endfläche, Basis,	$p = (c : \infty a : \infty b)$
Fläche aus der Diagonalzone von $p$ ,	$n = (b : c : \infty a)$
Fläche aus d. Endkantenzone von $p$ ,	$o = (a' : b' : c).$

Bei der Berechnung wurde ausgegangen von den (an den drei bestausgebildeten Krystallen) gemessenen fünf Kantenwinkeln:

- 1)  $p : l = 103^\circ 11'$  (Mittel aus 6 Messungen)
- 2)  $p : a = 109 \ 16$  (9)
- 3)  $l : a = 133 \ 18$  (8)
- 4)  $t : a = 132 \ 41$  (11)
- 5)  $p : n = 137 \ 10$  (6).

Berechnet man zunächst aus den Kantenwinkeln 1) 2) 3) den ebenen Winkel auf  $a$ , welcher an der Bildung des sphärischen Dreiecks ( $l a p$ ) Theil nimmt, so ergibt sich

$$= 90^\circ 10'$$

$p$  ist also auf  $a$  fast gerade aufgesetzt. Die Wahrscheinlichkeit läßt sich kaum bestreiten, daß jener ebene Winkel in der That ein Rechter sey; wenn gleich auch bei andern eingliedrigen Systemen (z. B. Cyanit, Kupfervitriol) ebene Winkel vorkommen, welche sich dem Rechten nähern.

#### Kantenwinkel aus den Axen-Elementen

	Berechnet:	Gemessen:
$l : t$ (über $a$ )	$85^\circ 59'$	$86^\circ 2' \ (4)$
$p : t$	$103 \ 3$	$102 \ 50 \ (2)$
$n : a$	$103 \ 47$	$103 \ 57 \ (5)$
$n : l$	$109 \ 11$	$109 \ 30 \ (1)$
$o : a$	$111 \ 33\frac{1}{2}$	$111 \ 50 \ (1)$
$o : p$	$120 \ 21$	$119 \ 30 \ (1).$

Die Fig. 11 Taf. III stellt das durch die Axen  $a$  und  $b$  gebildete Rhomboid dar; es ist die Basis  $p$  begränzt durch die Flächen des rhomboidischen Prisma's. Setzt man die halbe kurze Diagonale (Axe  $b$ ) = 1, so messen die zweier-

lei Seiten des Rhomboïds 1,5215 und 1,5072. Hieraus, so wie aus den der Figur beigelegten Winkeln ersieht man, daß die Abweichung des Rhomboïds von einem Rhombus nicht bedeutend ist. In den Axen-Elementen ist also der eingliedrige Charakter des Systems nicht sehr entschieden ausgesprochen, wohl aber in der unsymmetrischen Ausbildung der rechten und linken Seite der Krystalle. Dieselben sind ausgedehnt in der Richtung der Axe  $c$ , etwas breit durch die Querfläche  $a$ . In der Endigung herrscht  $p$  (an einem der Krystalle ausschliesslich),  $o$  ist nur schmal.

Die Endflächen  $p$ ,  $n$ ,  $o$  sind recht glänzend, auch  $a$  giebt sehr gute Bilder, die Flächen des rhomboïdischen Prismas sind wohl glänzend doch etwas gerundet, geben daher nicht ganz scharfe Bilder. Die Gröfse der Krystalle ist nur gering; der grösste unter den drei gemessenen misst in der Richtung der Axe  $c$  kaum eine Linie.

Eine vollkommene Spaltungsrichtung geht der Fläche  $p$  parallel; sie erzeugt Querrisse in den Krystallen, welche nach dieser Ebene leicht zerbrechen. Durchsichtig, von blafs weingelber Farbe. Die Substanz ist sehr stark doppelbrechend, wie aus der Untersuchung dünner Spaltungsblättchen unter dem Mikroskop, an welchem ein Nicol'scher Polarisations-Apparat befestigt, zu schliessen. Ein vollständiger Krystall mit seiner Tafelfläche  $a$  unter das Polarisations-Mikroskop gelegt, war — bei gekreuzten Nicols dunkel, wenn die Axe der Zone  $t$ ,  $a$ ,  $l$  mit der Polarisations-Richtung des einen oder andern Nicol'schen Prismas zusammenfällt. Das Maximum der Helligkeit tritt hervor, wenn die gedachte Axe die Winkel der beiden Polarisations-Richtungen halbirt. Hieraus folgt, nach Prof. Beer's gütiger Mittheilung, daß von den beiden der Platte zugeordneten Polarisations-Ebenen (den beiden Hauptschnitten der Platte) die eine auf der Axe der Zone  $l$ ,  $a$ ,  $t$  senkrecht steht, folglich die andere der Ebene dieser Axe parallel läuft. — Das unzureichende Material gestattete eine genauere optische Untersuchung nicht. Die Härte der Krystalle ist sehr unbedeutend. Hr. Nauck ermittelte ihr spe-

cifisches Gewicht mit Hülfe der Mohr'schen Wage = 1,101. Die Untersuchungen desselben ergaben ferner:

»In kochendem Wasser bleiben die Krystalle vollkommen scharfkantig. Auf Platinblech über der Spiritusflamme erwärmt, schmilzt die Substanz sehr leicht zu einer fast farblosen Flüssigkeit; stärker erwärmt wird die geschmolzene Masse braun, entzündet sich endlich und verbrennt mit rufsender Flamme. In Alkohol und Aether löst sich der neue Körper schon in der Kälte leicht auf; die verdünnte alkoholische Lösung giebt mit Wasser ein milchiges Präcipitat.

Salpetersäure greift die Substanz nicht an, auch nicht bis zum Kochen erhitzt.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein; bei einer Erwärmung bis etwa 70° C. werden die Krystalle ohne Gasentwicklung aufgelöst, wobei sich die Schwefelsäure schwarzbraun färbt.

Ammoniak löst die Krystalle schon in der Kälte. Die Lösung erscheint seifenartig, und giebt beim Umschütteln einen reichlichen Schaum. Kalkwasser erzeugt darin einen milchweißen Niederschlag.«

Auf meine Bitte bestimmte Prof. Landolt den Schmelzpunkt des zuvor geschmolzenen und wieder erstarrten Körpers nach der von Kopp angegebenen Methode. Dieser zufolge wird die geschmolzene Substanz in ein Haarröhrchen gebracht, und nach dem Erkalten in einer Lösung von Chlorbaryum erwärmt. So ergab sich der Schmelzpunkt der geschmolzenen Substanz = 98 — 100°.

Die chemische Analyse auszuführen verhinderte die äußerst geringe Menge der Substanz.

Sollte es wünschenswerth erscheinen, den neuen krystallisirten Körper mit einem besondern Namen zu bezeichnen, so schlage ich vor, ihn dem Entdecker zu Ehren

*Nauckit*

zu nennen.



VII. *Mittheilungen über interessante Krystalle aus der Mineraliensammlung der Erlanger Universität; von Fr. Pfaff.*

Wenn die genannte Sammlung auch der Anzahl der Stücke nach zu den letzten unter den öffentlichen gehören mag, so möchte sie, was die Schönheit und Klarheit der einzelnen Exemplare betrifft, wenigstens in den wichtigsten Species mit mancher der gröfseren wohl den Vergleich aushalten. Es ist nicht meine Absicht, einen Bericht über dieselbe hier geben zu wollen, sondern nur über einzelne Stücke Notizen mitzutheilen, welche in krystallographischer Hinsicht den Fachgenossen nicht uninteressant seyn dürften, und denen ich später noch weitere folgen zu lassen vorhabe.

I. **G r a n a t.**

a) Mit Pyramidenoctaëderflächen.

Fr. Hessenberg theilt in seinen mineralogischen Notizen eine Combination von Granatoëder und Leucitoëderflächen mit, an der aufser der nicht seltenen Abstumpfung der Kanten zwischen jenen beiden Flächenarten durch das Hexakisoctaëder ( $a : \frac{3}{2}a : 3a$ ) die von ihm mit Recht als höchst selten angesehene Fläche des Pyramidenoctaëders ( $a : a : \frac{3}{2}a$ ), die kürzeren Kanten des Leucitoëders gerade abstumpfend hinzutritt.

In der hiesigen Sammlung befindet sich ein Krystall mit denselben seltenen Flächen, zugleich mit den ebenfalls nicht häufigen des Pyramidenwürfels ( $a : 2a : \infty a$ ). Beide treten zusammen untergeordnet als Abstumpfung der zweierlei Kanten des Leucitoëders auf. Diese Flächen finden sich an einer Gruppe brauner Granaten von Dognaozka. Die einzelnen Individuen haben eine Gröfse von 2 bis 4 Linien im Durchmesser.

## a) Mit Würfelflächen.

Würfelflächen am Granat gehören mit zu den größten Seltenheiten. Phillips führt dieselben in Verbindung mit den Granatoëderflächen an, aber ohne weitere Angabe, wo sich solche Krystalle fänden; Quenstedt sagt, sie sollen an der Müssaalpe mit den Flächen des Leucitoïdes ( $a3a:3a$ ) vorkommen. Kürzlich acquirirte das hiesige Kabinet ein Stück, auf dem, gruppenweise vertheilt, gegen 40 bis zu 3 Linien im Durchmesser große Krystalle eines braunen Granaten in Gesellschaft von schönen Chloritkrystallen (Chloritschiefer) sich befinden. Diese Krystalle zeigen nun sehr schön die Würfelflächen in Combination mit dem Granatoëder, Leucitoëder und einem Hexakisoctaëder zwischen beiden letzteren, das wohl das gewöhnliche ( $a:\frac{3}{2}a:3a$ ) seyn dürfte. Die Flächen der drei letzteren Körper sind vollkommen eben und stark glänzend, die Würfelflächen sind ohne Ausnahme matt, aber selbst bei einer 12maligen Linenvergrößerung sind keine Streifen oder Unebenheiten auf denselben zu erkennen. Die Krystalle stammen aus der Nähe von Lienz in Tyrol <sup>1)</sup>.

- 1) Die Flächen des Pyramidenwürfels ( $a:2a:\infty a$ ) beschreibt schon Haüy an Krystallen desselben Fundorts.

Die Würfelflächen gehören beim Granat doch nicht mehr zu den Seltenheiten. G. Rose hat sie zusammen mit den Octaëderflächen an grünen dodekaëdrischen Krystallen von Pyschmink bei Beresowsk im Ural beobachtet, und in seiner Reise nach dem Ural und Altai Th. 2, S. 488 beschrieben und abgebildet. Er fügt dabei in einer Note hinzu: »Die Flächen des Hexaëders sind schon von Haüy, Mohs und Levy beim Granat beschrieben. Sie finden sich nach diesen Mineralogen bei Krystallen aus England, dem Temesvarer Bannat und Ala; ich habe sie ferner auch noch bei den Krystallen vom Vesuv bemerkt, wo sie zwar nur klein aber ganz deutlich vorkommen. Die Octaëderflächen sind indessen beim Granat, so viel ich weiß, noch nicht beobachtet worden.

Das Königl. Berliner mineralogische Museum besitzt nach einer Mittheilung des Prof. G. Rose jetzt Granat mit Würfelflächen von folgenden Fundorten:

- 1) von Pyschmink, grüne Dodekaëder mit Octaëderflächen;
- 2) von Dognatzka im Bannat, große braune Dodekaëder;
- 3) vom Vesuv, kleine braune Krystalle;

## 2. Eisenglanz.

Dafs der Eisenglanz isomorph mit Korund sey, ging durch die Winkelmessungen der beiden Species mit der grössten Bestimmtheit hervor, da die Endkantenwinkel der Grundrhomboëder nur um  $6'$  von einander abweichen. Nichts destoweniger ist der Habitus der Korund- und Eisenglanzkrystalle in der Regel ein so verschiedener, dafs bei den meisten Krystallen ohne Messung die Isomorphie nicht erkannt werden möchte; darum dürften auch die hier mitgetheilten zwei Abbildungen Fig. 11 und 12 Taf. II in sofern nicht ohne Interesse seyn, als hier die Aehnlichkeit der ganzen äufseren Form mit denen der Korundkrystalle unverkennbar ist und sogleich in die Augen springt.

Die erste Form zeigt uns vorherrschend die II. Säule  $s$  sehr fein quergestreift und namentlich nach dem untern Ende der auf Kalkspath auf- und theilweise eingewachsenen Krystalle sich zuspitzend. An ihrem Ende das Dihexaëder  $r = (a : \frac{1}{2}a : a : \frac{2}{3}c)$ , an seinen abwechselnden Endkanten abgestumpft durch das Grundrhomboëder  $P = (a : a : \infty a : c)$ .  $r$  wurde durch Messung als das häufigere Rhomboëder II. Ordnung  $= (2a' : 2a' : \infty a : c)$  bestimmt; sehr nett und glänzend, aber nicht näher zu bestimmen zeigt sich über  $r$  ein stumpferes Rhomboëder II. Ordnung, und ebenso über  $r$  ein stumpferes Dihexaëder. Die gerade Endfläche  $c$  ist vollkommen eben, glänzend und nicht gestreift.

Die zweite Form zeigt ebenfalls die Säule  $s$  mit vorherrschendem Dihexaëder  $r$ ; sehr scharf aber treten noch die zwei Rhomboëder  $v$  als Zuspitzung der End-Ecke von  $r$  und  $u$  als Abstumpfung der abwechselnden Rand-Ecken von  $r$  auf. Bei einiger Vergröfserung sieht man, dafs die

4) vom Zillerthal, kleine sehr glänzende schwarze Krystalle, die mit den von Kobell beschriebenen weissen Zirkonen vorkommen;

5) von Ala, roth;

6) von Pfisch in Tyrol. Hier kommen nach Dr. Krantz auch Granatkrystalle in blofsen Hexaëdern krystallisirt vor. (Verh. d. naturhistorischen Vereins preufs. v. Rheinl. u. Westph. 1857, S. XLIII.)

P.

in der Natur sehr kleine Fläche  $u$  rechts und links Kantenparallelismus mit  $rr$  zeigt, also  $u = (a' : \frac{1}{2}a' : a : c)$  wird.

Die hier abgebildeten Krystalle sind in der Wirklichkeit gegen 4 Linien 'lang und stammen von Reichenstein in Schlesien.

### 3. Apatit.

Unter den vielen St. Gotthardter Apatiten findet sich ein sehr schöner Krystall, der die Fig. 13 Taf. II dargestellten Flächen sämmtlich enthält. Es ist die so vielfach als krystallographisches Beispiel einer reichen Entwicklung des drei- und einaxigen Systemes, zugleich auch als ein Exempel der eigenthümlichen Hemiëdrie, welche aus den 6 und 6-Kantnern Dihexaëder abnormer Flächenbildung  $a$  und  $b$  entstehen läßt, abgebildete Combination. Eine bisher noch nicht erwähnte Fläche  $k$  tritt jedoch an unserem Krystalle hinzu, welche als Abstumpfung der Kante  $\frac{x}{u}$  zugleich mit parallelen Kanten zwischen  $s$  und  $z$  sich zeigt und aus diesen beiden Zonen sich sogleich als  $(a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{2}c)$  bestimmt. Sie tritt ebenfalls nur Häuflich auf.

Ueber diese Flächen möchte ich mir noch eine Bemerkung erlauben, die ich Mineralogen, denen reicheres Material zur Prüfung zu Gebote steht, zur Bestätigung überlassen muß, nämlich die: daß bei allen Krystallen, die ich untersuchen konnte, die Flächen  $b, u$  stets nur auf der linken Seite des Beschauers auftreten, wenn die Krystalle mit der Endfläche aufgewachsen waren. Sind sie nämlich mit einer Säulenfläche aufgewachsen, so läßt sich das nicht entscheiden, weil je nachdem man das eine oder andere Ende als oberes nimmt, die Flächen links oder rechts oben erscheinen.

### 4. Feldspath.

Vor einiger Zeit erhielt die Sammlung eine ganze Reihe von Adularen des St. Gotthardt, meist große bis 12 Centim.

nach der Axe  $a$  (Naumann's Klinodiagonale) ausgedehnte Stücke, einfache Krystalle, Zwillinge, Vierlinge u. s. f. Darunter war ein Exemplar mit einer mir bisher unbekannten neuen Fläche. Dieselbe erscheint als Abstumpfung der Ecke  $P$ ,  $z$  und  $T$ , macht aber einen viel spitzeren Winkel mit der Hauptaxe  $c$ , als die ähnlich gelegene Fläche  $d = (\frac{1}{5}a : \frac{1}{8}b : c)$  nach Weifs. Der Krystall, an dem diese Fläche erscheint, ist eigentlich ein Aggregat mehrerer in paralleler Stellung verwachsener Individuen; die linke Fläche  $M$  haben alle gemeinschaftlich, sie bildet eine Ebene, nur hie und da durch einspringende Winkel von  $z$  und  $T$  gebildet, unterbrochen;  $P$  spiegelt ebenfalls bei allen ein, jedoch stechen aus der wieder in einer Ebene liegenden  $P$  zwei gröfsere Krystalle etwas hervor, die selbst wieder eine ähnliche Zusammensetzung erkennen lassen. Das linke  $M$  ist aus einer ungeheuren Anzahl kleiner, aber ebenfalls parallel verwachsener Krystalle mit zahllosen einspringenden und ausspringenden Winkeln gebildet oder überdeckt. Auf diesen kleinen Krystallen findet sich eine Menge von Eisenglanzschuppen. Wie dieses linke  $M$ , zeigt sich auch gröfstentheils das untere  $P$ . Die ganze Krystallgruppe hat eine Länge von 11,5 Centim. nach  $a$ , 5 Centim. Höhe und ebensoviel Breite nach  $b$ . Die neue Fläche ist nun so scharf ausgebildet, dafs sie wohl als eine ächte bezeichnet werden kann; wegen der erwähnten einspringenden Winkel auf dem linken  $M$  und dem Hervorragen einzelner Krystalle über das gemeinsame  $P$  kann man sie oben links 5 Mal, unten links 7 Mal gut beobachten. An einem Eck  $P$ ,  $z$ ,  $T$  erscheint sie als ungleichseitiges Dreieck, dessen Basis auf  $P$  8 Millim. Länge, dessen längste Seite, die Kante gegen  $z$  selbst 17 Millim. Länge hat. Sie ist wie  $M$  und  $z$  fein mit Chlorit wie bestäubt und sondert sich auch sehr scharf gegen die davon ganz freie Fläche  $T$ . Auf der rechten Seite ist die Fläche grofs, nur einmal ganz am vorderen Ende sichtbar, kaum Spuren zeigen sich an den kleinen Krystallen auf dem rechten  $M$ . Ich habe, da wegen der Verwachsungen der Krystalle mit einander das Anlege-

goniometer mir nicht recht brauchbar vorkam, wieder die ebenen Winkel zur Bestimmung der Fläche gemessen und gebe darnach die Fläche als die mit den Werthen ( $\frac{1}{3}a : \frac{5}{18}b : 3c$ ). Ich fand nämlich den ebenen Winkel auf  $P$  von den Kanten  $P:M$  und  $P$  der fraglichen Fläche gebildet  $129 - 130^\circ$ , den der Fläche in ihrer Kante mit  $M$  (an einer Stelle war  $s$  von ihr verdrängt) und der Kante  $M:P$  gebildeten zu  $119 - 120^\circ$ , woraus sich obiges Zeichen ableiten läßt. Nur an einer einzigen Stelle konnte ich mit dem Anlegegoniometer beikommen, um den Winkel der Fläche gegen  $P$  zu messen, wiewohl ich das eine Lineal nur sehr kurz auflegen konnte. Ich erhielt etwa  $119^\circ$  als Neigungswinkel, was mit jenem Werthe der Fläche ziemlich stimmt, wiewohl gerade bei diesem Winkel ein kleiner Fehler schon sehr viel für den Werth von  $c$  ändert.

### VIII. *Beitrag zur Kenntnifs von in Schweden vorkommenden Yttrotantal- und Yttroniob-Mineralien; von A. E. Nordenskjöld.*

(Der Akad. der Wissensch. in Stockholm vorgetragen den 11. Jan. 1860.)

Schon im Jahre 1815 wurden die zu Ytterby vorkommenden yttererdehaltigen Tantalmineralien von Berzelius untersucht. Er unterschied sowohl nach dem Aeußern als nach der chemischen Zusammensetzung dieser Mineralien drei verschiedene Varietäten, nämlich »schwarzen«, »gelben« und »dunklen« Yttrotantalit, doch scheint er die Verschiedenheiten derselben nicht für so beständig angesehen zu haben, um diese drei verschiedenen Varietäten als drei verschiedene Mineralspecies zu betrachten. Nimmt man zwei in H. Rose's Laboratorium ausgeführte Analysen aus, die eine

von gelbem Yttrotantalit von Chandler, die andere von schwarzem Yttrotantalit von v. Perez, so wurde eine chemische Untersuchung dieser seltenen Mineralien nicht wiederholt, trotz der erweiterten Kenntniss, welche man später von den Säuren erhielt, welche 1815 unter dem Namen Tantalsäure zusammengefaßt wurden. Da man außerdem alle vollständigeren Angaben über die Krystallform des Yttrotantalites entbehrte, so nahm ich mir vor, den besonders reichen Vorrath an Yttrotantalit im Mineraliencabinet des Reichsmuseums zu durchsuchen, theils um wo möglich einige bestimmbare Krystalle anzutreffen, theils um auszumachen, ob diese chemisch so verschiedenen Mineralien wirklich allmähliche Uebergänge in einander bildeten. Dabei fand ich, daß wenigstens zwei, in krystallographischer Hinsicht ganz verschiedene Yttrotantalmineralien zu Ytterby angetroffen worden waren, nämlich ein rhombisches und ein tetragonales. Das rhombische Mineral, Berzelius schwarzem Yttrotantalit entsprechend, enthält, wie schon die Untersuchungen in H. Rose's Laboratorium erweisen, wirklich Tantalsäure; das tetragonale dagegen, oder Berzelius dunkler Yttrotantalit, enthält keine Tantalsäure, sondern Niobsäure, und stimmt mit dem Fergusonit von Grönland überein. Gleichzeitig als ich, um auszumachen, welcher von diesen, in krystallographischer Hinsicht völlig verschiedenen Mineralien, Berzelius Analysen angehörten, die Yttrotantalarten von Ytterby einer chemischen Analyse unterzog, analysirte ich auch eine Yttrotantalart, die ich in einem neuen Mineralienbruch in der Gegend des alten Kärarfsbruches angetroffen hatte. Dieses Mineral, äußerlich dem schwarzen Yttrotantalit von Ytterby ähnlich, erwies sich doch bei näherer Untersuchung als eine neue, bisher nicht beobachtete Verbindung von Tantalsäure, Yttererde u. s. w., für die ich den Namen *Hjelmit* vorschlage.

Die bisher in Schweden gefundenen, näher untersuchten Verbindungen von Tantal- oder Niobsäure mit Yttererde, zerfallen also in folgende drei Arten.

## I. Yttrotantalit.

Von diesem Mineral kommen zwei ungleiche, ziemlich scharf getrennte Species vor, nämlich eine schwarze krystallisirte, und eine gelbe amorphe, entsprechend Berzelius schwarzem und gelbem Yttrotantalit. Die schwarze krystallisirte Varietät ist bisher nur zu Ytterby gefunden worden und besteht aus <sup>1)</sup>:

	I <sup>2)</sup> .	II <sup>3)</sup> .	III <sup>4)</sup> .
Tantalsäure	53,91	55,40	56,56
Wolframsäure	7,80	0,57 (mit Sn)	3,87
Gadoliniterde	19,15	20,07	19,56
Kalkerde	5,91	7,13	4,27
Eisenoxydul	2,98	5,94	8,90
Uranoxydul	0,45	3,72	0,82
Talkerde	—	1,32	—
Kupferoxyd	—	0,38	Spuren
Wasser	5,43	5,54	6,68
	<hr/> 95,63	<hr/> 100,07	<hr/> 100,66

Die gelbe amorphe oder undeutlich krystallisirte Varietät des Yttrotantalites von Ytterby wurde analysirt von Berzelius (IV und V) und von Chandler (VI):

- 1) Der Vollständigkeit wegen führe ich hier auch die älteren früher veröffentlichten Analysen auf. Berzelius sah den Wassergehalt der Yttrotantale als zufällig an, und nahm ihn deshalb nicht in die Angabe der procentalen Zusammensetzung des Mineralen auf. Alle Analysen sind hier auf das wasserhaltige Mineral reducirt. Der leichtern Vergleichung wegen wird das Eisen und Uran überall als Oxydul gerechnet.
- 2) *Afhandl. i Fys. Kemi och Miner. Del. 4*, Stockholm 1815.
- 3) *Pogg. Ann.* Bd. 72, S. 155 (1847). Bei zwei anderen Versuchen erhielt v. Perez 4,86 und 3,8 Wasser.
- 4) Bei dieser, eben so wie bei den übrigen durch mich ausgeführten Yttrotantalanalysen wurde das Mineral durch Glühen mit saurem schwefelsaurem Kali zersetzt. Die erhaltene unreine Tantalsäure wurde von neuem geglüht: 1) mit einem Gemenge von Schwefel und kohlenisaurem Natron, 2) mit doppelt schwefelsaurem Kali. Die Yttererde wurde durch Oxalsäure abgeschieden, das Uranoxyd vom Eisenoxyd durch kohlenisaures Ammoniak getrennt.



	IV <sup>1)</sup> .	V <sup>1)</sup> .	VI <sup>2)</sup> .
Tantalsäure	57,34	56,74	57,27
Wolframsäure	0,99	1,19	1,85
Zinnoxyd	—	—	0,10
Gadoliniterde	28,40	23,74	18,64
Kalkerde	0,48	3,14	4,78
Eisenoxydul	0,99	2,34	4,82
Uranoxydul	6,08	2,97	5,10
Talkerde	—	—	0,75
Kupferoxyd	—	—	0,69
Wasser	4,64	4,64	6,00
	<hr/> 98,92	<hr/> 94,71	<hr/> 100,00

Die krystallisirte Varietät ist rein schwarz, ohne Stich ins Braune, schwarz metallisch glänzend, die amorphe dagegen braun, braungelb, strohgelb, glas- bis fettglänzend. Das Pulver und der Strich der dunklen Varietäten grau, weiß bei den lichterem. Bruch klein muschlich bis körnig. Härte 5,0 bis 5,5. Spec. Gewicht 5,4 bis 5,9, nämlich das von schwarzem Yttrotantalit

von Ytterby . . . = 5,395 (Berzelius)

das von schwarzem Yttrotantalit

von Ytterby . . . = 5,67 (v. Perez)

das von gelbem Yttrotantalit

von Ytterby . . . = 5,882 (Ekeberg)

das von gelbem Yttrotantalit

von Ytterby . . . = 5,458 (Chandler)

das von gelbem Yttrotantalit

von Kårarfvet . . . = 5,640 (J. J. Chydenius).

Das spec. Gewicht des geglühten schwarzen Yttrotantalites = 6,40 (v. Perez), des geglühten gelben = 5,845 (Chandler), der bei Analyse III erhaltenen Tantal-säure = 7,09.

Vor dem Löthrohr decrepitirt das Mineral schwach, giebt Wasser ab, und nimmt eine hellere Farbe an. Einige Stücke des schwarzen Yttrotantalits wurden dabei dunkelbraun, an-

1) *Afhandl. i Fysik, Kemi och Min. Del. 4.*

2) Liebig und Kopp. Jahresbericht, 1856.

dere sogar strohgelb. Löst sich langsam in Phosphorsalz zu einer mehr oder weniger deutlich von Eisen und Wolfram oder Uran gefärbten Perle. Löst sich in Menge in Borax zu einem Glase, das leicht unklar und emailartig wird. Giebt mit Soda bisweilen Zinnreaction. In Säuren unlöslich (Berzelius).

Der schwarze Yttrotantalit kommt stets krystallisirt vor. Die Krystalle sind jedoch so undeutlich und wegen ihrer Sprödigkeit so schwer von der anhängenden viel festeren Bergart zu trennen, daß es mir nur mit großer Mühe glückte, aus der großen Menge von Stufen, die mir zu Gebote standen, einige wenige bestimmbare Krystallindividuen auszulesen. Diese wurden nie von spiegelnden Flächen begrenzt, die größeren Krystalle waren meist so unvollkommen ausgebildet und gebogen, daß die Winkel zwischen den Gränzflächen nicht einmal mit dem Contactgoniometer gemessen werden konnten. Nur ein Paar kleine, von ebenen jedoch matten Flächen begrenzte Krystalle konnten zur Bestimmung der Krystallwinkel benutzt werden. Dazu diente ein Oculargoniometer, befestigt an einem Nacet'schen Mikroskop.

Der Yttrotantalit krystallisirt im rhombischen System mit homoëdrisch ausgebildeten Formen. Die Krystalle bilden theils kurze, scheinbar sechsseitige Prismen ( $\infty p$ ,  $\infty \bar{p}$ ), theils Tafeln, entstanden durch stärkere Ausbildung von  $\infty p$ . Die beobachteten Formen sind  $0p(c)$ ,  $\infty \bar{p}(a)$ ,  $\bar{p}(b)$ ,  $2\bar{p}(s)$ ,  $\infty p(m)$ ,  $\infty p\frac{1}{2}(o)$ ,  $\infty p2(p)$ ,  $\infty p5(q)$ . Am stärksten entwickelt sind  $\infty p$ ,  $0p$ ,  $\infty \bar{p}$  (Fig. 5 Taf. VII, des vorigen Bandes der Ann.), sie begrenzen oft allein die Yttrotantalitkrystalle. Weniger gewöhnlich kommen  $\infty p2$ ,  $\infty p5$ ,  $\infty p\frac{1}{2}$  (Fig. 6) vor, noch seltener  $\bar{p}$  und  $2\bar{p}$  (Fig. 7 und 8). Spuren verschiedener pyramidalen Flächen, für welche ich die Coëfficienten nicht näher bestimmen konnte, kommen außerdem bisweilen vor. Zwillingskrystalle habe ich nicht getroffen, nur eine ganz undeutliche Spaltungsrichtung erscheint parallel mit  $\infty p$  zu gehen.

$$a : b : c = 1 : 0,5412 : 1,1330$$

	Berechnet.	Gefunden.
$a : p$	137° 16'	137° 8'
$a : q$	159 43	459 42
$a : b$	138 34	138 34
$a : m$	118 25	119 6
$a : o$	105 9	105 7
$m : o$	136 26	136 18
$c : s$	103 26	101 $\frac{1}{4}$ ° bis 105°.

Folgende seltene, und nach ihrer chemischen Zusammensetzung nur ganz unvollständig bekannte Mineralien, dürften isomorph seyn.

$$\text{Yttrotantalit} : b : a : c = 1 : 1,8478 : 2,0934$$

$$\text{Polymignit} : c : a : b = 1 : 2,9010 : 2,0616 \text{ (G. Rose)}$$

$$\text{Polykras} : b : a : c = 1 : 2,9236 : 1,0641 \text{ (Th. Scheerer)}$$

$$\text{Euxenit} : b : a : c = 1 : 1,9626 : 2,0965 \text{ (D. Forbes u. T. Dahll<sup>1)</sup>).$$

Eine genaue Vergleichung der chemischen Zusammensetzung dieser Körper, zu denen vielleicht noch der Mengit und Aschynit gerechnet werden könnten, wäre von großem Interesse, ist jedoch wenigstens jetzt unmöglich, theils wegen Unvollständigkeit der Analysen, theils wegen der Unsicherheit, in welcher wir hinsichtlich auf die Atomgewichte der in diesen Mineralien auftretenden seltenen Oxyde und Metallsäuren schweben. Ein flüchtiger Blick auf die Analysen, welche zu Gebote stehen, zeigt jedoch, daß eine große Uebereinstimmung auch in Hinsicht auf die chemische Zusammensetzung dieser Mineralien stattfindet, so daß sie sowohl in krystallographischer als chemischer Beziehung eine ganz gut übereinstimmende isomorphe Gruppe bilden. Eben so wie beim Tantalit  $\ddot{\text{Ta}}$  nicht nur durch  $\ddot{\text{Sn}}$ , sondern auch durch  $\ddot{\text{W}}$  ersetzt wird, so tritt bei diesen Mineralien auch  $\ddot{\text{Zr}}$  und  $\ddot{\text{W}}$  für  $\ddot{\text{Ti}}$ ,  $\ddot{\text{Nb}}$ ,  $\ddot{\text{Ta}}$  und  $\ddot{\text{Sn}}$  ein.

1) Die von diesen Verfassern mit  $n\bar{p}\infty$  bezeichneten Formen sind hier als  $\bar{p}\infty$  angenommen.

Von allen, zu der obigen Gruppe isomorpher Mineralien gehörenden, unterscheidet sich der Yttrotantalit völlig durch seinen Gehalt an Tantalsäure. Mit Sicherheit ist der Yttrotantalit nur im Ytterby-Steinbruch bei Waxholm gefunden worden, wo er das allgemeinst vorkommende Yttrotantal-Mineral ist. Die an verschiedenen Orten in der Nähe von Fahlun gefundenen Yttrotantal-Mineralien dürften jedoch ebenfalls dieser Art angehören <sup>1)</sup>).

## II. Fergusonit.

Neben dem gelben und schwarzen Yttrotantalit kommt zu Ytterby noch ein anderes yttrotantalartiges Mineral vor, welches man, nach der Farbe zu urtheilen, gewiss als eine Uebergangsform zwischen diesen beiden Varietäten ansehen würde, welches jedoch sowohl in krystallographischer als chemischer Hinsicht, sich als eine vom Yttrotantalit völlig verschiedene Mineralspecies zu erkennen gab, als den bisher nur auf Grönland gefundenen Fergusonit.

Nach I, einer Analyse von Berzelius <sup>2)</sup> von mehreren durch Ekeberg erhaltene Stücken dieses seltenen Minerals, und nach II, einer Analyse von mir von einigen durch Ma-

- 1) Nachdem diese Abhandlung schwedisch gedruckt war, hat J. J. Chydenius einen amorphen, braunen Yttrotantalit von »Grube Kårarfvet« analysirt. Das Mineral enthält:

Tantalsäure	56,44
Zinnoxyd	0,42
Gadoliniterde	30,43
Kalkerde	2,27
Kupferoxydul	0,27
Eisenoxydul	3,27
Uranoxydul	1,19
Wasser	4,83
	<hr/> 99,12

und stimmt also mit dem gelben Yttrotantalit von Ytterby überein. Eine Spur von Ceriterde konnte nicht entdeckt werden.

- 2) *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Miner. Del 4, pag. 281.* Als Berzelius die Untersuchung anstellte, waren Tantal- und Niobsäure noch nicht getrennt. Er giebt daher an, daß das Mineral Tantalsäure enthalte.

gister Bahr erhaltenen, sehr reinen Krystallfragmenten desselben Minerals, besteht der Fergusonit von Ytterby aus:

	I.	II.
Niobsäure	48,86	46,33
Zinnhaltige Wolframs.	2,44	2,85
Gadoliniterde	36,31	39,80
Kalkerde	3,07	3,15
Uranoxydul	1,01	1,12
Eisenoxydul	0,47	0,70
Wasser	5,71	6,44
	<hr/> 97,87	<hr/> 100,39

Mit Zink und Salzsäure gab die Säure aus dem Fergusonit von Ytterby eine stark blau gefärbte Flüssigkeit. Spec. Gewicht desselben 4,89.

Wie diese ganz gut übereinstimmenden Analysen zeigen, unterscheidet sich das oben angeführte Mineral durch seine Zusammensetzung gänzlich vom Yttrotantalit, stimmt dagegen sowohl nach Krystallform als Zusammensetzung mit einem längst bekannten Mineral, dem Fergusonit, überein. Nach Weber, wie nach einer durch mich ausgeführten Untersuchung von einem Stück Grönländischen Fergusonit, aus Berzelius hinterlassener Mineraliensammlung, enthält dieß Mineral nicht, wie am häufigsten angegeben wird, Tantalssäure, sondern Niobsäure: dasselbe gilt von dem bestrittenen Mineral von Hampemyr.

Der Fergusonit von Ytterby krystallisirt im tetragonalen System, in Formen, welche mit denen des eigentlichen Fergusonits isomorph, und analog entwickelt sind.

$Op(c)$ ,  $p(s)$ ,  $\frac{1}{2}(3p\frac{3}{2})(z)$ ,  $\frac{1}{2}(\infty p\frac{3}{2})(p)$  scheinen auch die Krystalle des Minerals von Ytterby zu begränzen.

$$a : c = 1 : 1,2182.$$

	Gemessen.	Berechnet.
$s : s' = 102\frac{1}{2}$ bis $106^{\circ}$		$104^{\circ} 36'$
$c : s = 120^{\circ} 6'$	}	$120 \quad 8'$
$c : s' = 120 \quad 12'$		

Ein undeutlicher Blätterdurchgang, vielleicht eher eine Absonderungsfläche geht parallel mit *Op*. Die Krystalle sind stets sehr undeutlich, und bilden kurze vierseitige Prismen, oder ausgezogene, durch *Op* abgestumpfte Pyramiden.

Der Fergusonit von Ytterby ist dunkelbraun gefärbt, schwach durchscheinend an den Kanten, glas- bis fettglänzend. Härte = 4,5 bis 5,0. Bruch körnig bis flach muschlich. Spec. Gewicht 4,89 <sup>1)</sup>).

Der Fergusonit scheint nur einige wenige Male zu Ytterby vorgekommen zu seyn. Unter dem großen Vorrath von Ytterby - Mineralien im mineralogischen Museum des Reichsmuseums traf ich nur einige wenige Stufen desselben an. Dagegen glückte es J. J. Bahr, im Herbst 1857 am Fundort einige recht hübsche Exemplare zu sammeln. Zu der oben angeführten Untersuchung diente dieses, mir von ihm gefälligst mitgetheilte Material.

»Kommt eingesprengt zwischen dem schwarzen und gelben Ytrotantalit in feinen Lamellen, selten in Körnern vor, welche durchaus nicht angeschossen erscheinen« (Berzelius). Der Fergusonit in den von mir untersuchten Stufen war stets, wenn auch undeutlich krystallisirt. Die Krystalle waren von Quarz und Orthoklas umschlossen, und kamen gemeinsam mit krystallisiertem Xenotim vor, namentlich in der Nähe kleinerer Glimmertrümmer. Sie waren bisweilen bis 15<sup>mm</sup> lang und 6<sup>mm</sup> dick. Der Fergusonit von Ytterby ist das erste in Schweden gefundene niobsäurehaltige Mineral.

### III. Hjelmit.

Eine Analyse dieses Mineralen ergab:

- 1) Das spec. Gew. von Grönländischem Fergusonit wird zu 5,8 angegeben, die Härte 5,5 bis 6,0. Nach Hartwall's Analyse würde das Mineral wasserfrei seyn.

Tantalsäure	62,42
Zinnoxid mit W	6,56
Kupferoxyd	0,10
Kalkerde	4,26
Gadoliniterde	5,19
Ceriterde	1,07
Uranoxydul	4,87
Eisenoxydul	8,06
Manganoxydul	3,32
Talkerde	0,26
Wasser	3,26
	<hr/> 99,37.

Bei einem zweiten Versuch wurde 2,98 Proc. Glühverlust, und gegen 68,00 Proc. Metallsäure gefunden. Die nach Rose's Methode von Zinnoxid und Wolframsäure befreite Metallsäure hatte ein spec. Gew. von 6,771; ihr Natronsalz gab mit Zink, Schwefelsäure und Salzsäure eine kaum blaugrau gefärbte Flüssigkeit. Daher besteht die Metallsäure im Hjelmit wenigstens hauptsächlich in Tantalsäure.

Dies Mineral enthält mithin gegen 68 Proc. Metallsäure, der Yttrotantalit gegen 60, der Fergusonit etwa 50 Proc.

Ich habe nur unbedeutende und zweideutige Spuren von Hjelmit-Krystallen finden können. Eben so wenig konnte ich einen Spaltungsdurchgang ermitteln.

Farbe rein schwarz, ohne Stich in Braun. Metallischer Glanz. Bruch körnig. Härte = 5,0. Spec. Gewicht 5,82. Das Pulver schwarzgrau. Vor dem Löthrohr decrepitirt der Hjelmit und zerfällt, giebt Wasser ab, wird ohne zu schmelzen in der Oxydationsflamme braun. Wird leicht von Phosphorsalz zu einem blaugrünen Glase gelöst. Auch Borax löst ihn leicht zu einem klaren Glase, das unklar geflattert werden kann. Giebt mit Soda auf Kohle reducirt Metallfitter. Beim Sprengen in einem Pegmatitgranitgang in der Gegend des Kalkbruches bei Kärarfvet, ungefähr  $\frac{1}{8}$  Meile von dem alten wohlbekannten Mineralschurf bei Kärarfvet, traf ich den Hjelmit. Er bildet hier mindre Trüm-

mer, die zusammen mit Pyrophyllit, Granat, Erdpech, kleinen Gadolinitkrystallen u. s. w. in der aus Quarz, Orthoklas, Albit (oder Oligoklas) und Glimmer bestehenden Bergart einbrechen. Der Pyrophyllit ist meist gänzlich umgewandelt in eine talkige blättrige *nicht näher* untersuchte Substanz.

In seinen letzten Lebensjahren beschäftigte sich Prof. Mosander mit einer Untersuchung der Metallsäuren, welche das mit dem Yttrotantalit nahe verwandte Mineral Euxenit von Askerö in Norwegen enthält. Diese Untersuchungen wurden seitdem von mir fortgesetzt, und wiewohl sie noch nicht zu völlig befriedigenden Resultaten geführt haben, so dürfte doch ein kurzer Bericht über selbige nicht ohne alles Interesse seyn.

Der Euxenit wird auch in größeren Mengen und ohne außerordentlich fein pulverisirt zu seyn, leicht durch Behandlung mit warmer concentrirter Schwefelsäure zerlegt. Wird die dabei gebildete weißgraue Masse in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung gekocht, so fallen die Metallsäuren wie gewöhnlich in Form eines weißen, schweren Pulvers nieder. Wird dieser Niederschlag unmittelbar, oder nach vorgehender Lösung in Oxalsäure<sup>1)</sup> und Fällung mit Ammoniak mit einer kochenden concentrirten Lösung von Natronhydrat behandelt, so bleibt gewiss das meiste von den Metallsäuren ungelöst; aber ein kleiner Theil löst sich, und krystallisirt beim Abkühlen der Natronlösung zum Theil aus, als ein in feinen hübschen Krystallnadeln anschiefendes Natronsalz.

Das so erhaltene Salz enthält weder Titan- noch Wolframsäure, sondern eine niobartige Säure, die in ihren Eigenschaften jedoch nicht völlig mit den von H. Rose untersuchten Niob- und Unterniobsäuren übereinzustimmen scheint. Das Natronsalz ist anfangs durchsichtig, farblos, milchweiß

- 1) Titansäurehydrat oder Titansäure durch Kochen ausgefällt, oder durch Schmelzung mit doppelt schwefelsaurem Kali erhalten, löst sich leicht in einer warmen Lösung von Oxalsäure, zu einer meist ganz klaren Lösung. Eben so verhalten sich andere mit Titansäure nahe verwandte Säuren.



nachdem es eine Zeit an der Luft gestanden hat, löst sich auch nach dem Trocknen bei 100° leicht in Wasser zu einer völlig klaren Flüssigkeit, die sich nicht einmal beim Kochen trübt. Nach dem Trocknen bei 100° verlor es durch Glühen 6,5 Proc. Wasser, und 100 Theile des geglühten Salzes enthielten nach zwei Analysen:

Metallsäure	80,0	79,8
Natron	20,0	20,2.

Wird das Natronsalz mit Salzsäure zersetzt, so fällt die Metallsäure aus, löst sich aber, wenn auch schwer, in einem Ueberschufs des Fällungsmittels. Aus dieser sauren, chlor-natriumhaltigen Lösung kann die Metallsäure mit Ammoniak als äußerst voluminöses weißes Hydrat gefällt werden, welches beim Trocknen und Glühen stark einschrumpft, und warm, hübsch citronengelbe, kalt, theils beinweisse, theils mehr oder weniger braune stark glänzende Klumpen bildet. Das spec. Gewicht derselben, nach gröblichem Pulverisiren, wurde bei zwei verschiedenen Versuchen gefunden zu: 4,149, und 4,279.

Durch Schmelzung mit dem vier- bis fünffachen Gewicht kohlen-sauren Natrons, welches vorher durch Glühung (bis das Gewicht unverändert blieb) vom Wasser befreit worden war, trieb diese Metallsäure 41 bis 52,6 Proc. ihres Gewichtes Kohlensäure aus.

Wird die Säure mit Chlorammonium gemengt und in einem wohl bedeckten Tiegel geglüht, oder wird sie für sich in Ammoniakgas geglüht, so nimmt sie eine hochblaue, beim Erhitzen wieder verschwindende Farbe an, ohne ihr Gewicht wesentlich zu verändern.

Auf gewöhnliche Weise mit Kohle gemengt, und in Chlor geglüht, giebt diese Säure aus dem Euxenit ein festes, brandgelbes Chlorid, das sich verflüchtigt, ohne zu schmelzen, und ohne Rückstand, es bildet dann kleine, in warzenförmigen Gruppen vereinigte Krystalle. Ein weißes, weniger flüchtiges Sublimat war nicht wahrzunehmen. Die mit Salzsäure versetzte Natronlösung giebt mit Kaliumeisencyanür einen braunen Niederschlag, Eisenoxydhydrat völlig gleich.

Mit Galläpfelinfusion wird eine eben solche Fällung erhalten, vielleicht mit mehr Stich ins Braunrothe.

Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen schmutzig weissen Niederschlag.

Wird eine Lösung des fraglichen Natronsalzes mit Zink und Salzsäure versetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine grau-blaue Farbe an, mit Zink, Schwefelsäure und Salzsäure dagegen eine hochblaue, die binnen wenigen Minuten dunkel olivengrün und schwarz wird. Diese schwarze Farbe wird bald wieder in weifs verändert, wenn die Flüssigkeit eine Zeit lang an der Luft steht.

Vor dem Löthrohr wird in der Reductionsflamme eine rauchfarbene, schwach ins Roth ziehende Perle erhalten. Für sich behandelt, wird die Säure in starkem Reductionsfeuer gleichfalls schwarzgrau oder schwarz.

Vergleicht man die oben angeführten Reactionen mit den von H. Rose für die Niobsäuren angegebenen, so findet man, dafs einige derselben bedeutend von einander abweichen. Die hier beschriebene Säure aus dem Euxenit unterscheidet sich von der Niobsäure nämlich durch ihr specifisches Gewicht (das specifische Gewicht der Pelopsäure 5,49 bis 6,72), durch die schliesslich schwarze Färbung der Flüssigkeit, welche das Natronsalz der Säure aus dem Euxenit mit Salzsäure, Schwefelsäure und Zink giebt, durch die wenigstens theilweise Löslichkeit des Natronhydrates, in Natronhydrat <sup>1)</sup> durch die Farbe des mit Galläpfelinfusion er-

1) Das Natronsalz der Säure aus dem Euxenit löst sich nie völlig, aber doch ganz bedeutend in Natronhydrat und kohlensaurem Natron. Die Säuren aus dem gewöhnlichen Rutil oder Columbät (von Middletown) geben dagegen kaum die geringste Spur von Metallsäure weder an den Ueberschufs des Natronhydrates, noch des kohlensauren Natrons ab. Diese Verschiedenheit merkt man leicht, wenn die Hydrate der fraglichen Säuren mit Natronlösung gekocht werden, oder wenn die Lösung der Säuren in Salzsäure oder Oxalsäure, in eine Lösung derselben Substanzen getropft, oder wenn die Säuren mit kaustischem oder kohlensaurem Natron geschmolzen, und dann mit Wasser behandelt werden. Die Lösung des Natrons oder kohlensauren Natrons nimmt nämlich in allen diesen Fällen ganz viel von der Säure aus dem Euxenit auf, aber dagegen durchaus nichts oder kaum merkbare Spuren von den Säuren aus Rutil und Niobit.

haltenen Niederschläges, durch die krystallinische Structur und das Verhalten des Chlorids beim Erwärmen (Pelopchlorid schmilzt vor der Verflüchtigung und wird als unkrystallinisch angegeben). Von der Unterniobsäure (d. i. der früheren Niobsäure) wiederum unterscheidet sich die Säure aus dem Euxenit durch die Löslichkeit des Natronsalzes im Ueberschuß des Natronhydrates, durch ihr Löthrohrverhalten (die Unterniobsäure giebt im Reductionsfeuer mit Phosphorsalz keine rauchfarbene, sondern eine blaue oder blaugraue Perle), durch die Farbe der mit Galläpfelinfusion und Kaliumeisencyanür erhaltenen Niederschläge, durch die Farbe des Chlorids (das Niobchlorid ist weiß) u. s. w.

IX. *Beiträge zur Kenntniss der Constitution der Zuckersäure und der Weinsäure;*  
*von W. Heintz.*

(Schluß von S. 189.)

Von der Ansicht ausgehend, daß, wenn ich bei der Darstellung des Bleisalzes die Bildung freier Essigsäure ganz zu verhindern im Stande wäre, das niederfallende Salz auch die normale Menge Bleioxyd aufnehmen müsse, wiederholte ich den Versuch noch einmal im Ganzen vollkommen in der früheren Weise, wendete aber von vorn herein basisch essigsaures Bleioxyd anstatt des neutralen an, und zwar so viel, daß, wenn dabei die Zuckersäure sechs Atome Bleioxyd aufnahm, doch noch so viel Bleioxyd in der Flüssigkeit vorhanden bleiben mußte, daß neben neutralem essigsauren Bleioxyd noch viel des basischen Salzes zugegen war. Auf 2 Grm. des sauren zuckersauren Ammoniaks, die ich mit kohlensaurem Natron bis fast zur Neutralität versetzt hatte, wendete ich 50 Grm. eines Bleisigs an,

wovon 3,858 Grm. 1,170 Grm. Bleioxyd enthielten. Ersteres Salz wurde langsam und allmählich in sehr verdünnter kochender Lösung in die kochende klare Lösung des Bleisalzes infiltrirt. Der hierbei entstehende Niederschlag war eben so weifs, aber bedeutend feiner als die frühern und setzte sich nicht in dem Maafse schnell und dicht zu Boden, weshalb das Auswaschen durch Decanthiren länger fortgesetzt werden mußte, um dadurch schon möglichst alles lösliche Bleisalz zu entfernen. Die Mischung kochte ich nur eine Stunde, weil ich meinte, dafs in diesem Falle sich das reine Salz sofort bilden müfste, und durch zu langes Kochen nur zur Bildung von kohlensaurem Bleioxyd mehr Gelegenheit gegeben würde, wodurch das Salz in diesem Falle natürlich leichter verunreinigt werden konnte, als bei Anwendung von neutralem essigsauren Bleioxyd. In der That enthielt die gewonnene Substanz Kohlensäure, aber nur so wenig, dafs sich auf Zusatz von kochender Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure zu einer kochend heifsen Mischung derselben mit Wasser eben nur einige wenige kleine Kohlensäurebläschen entwickelten, selbst wenn die zu dem Versuch verwendete Menge Substanz 1 Grm. betrug. Hatte dieser Gehalt des Salzes an Kohlensäure einen Einflufs auf die Analyse, so müfste er sich dadurch zeigen, dafs die Menge des gefundenen Bleioxyds zu grofs, die des Kohlenstoffs zu gering ausfiel. In der That haben die Analysen dieser Substanz ein wenig Kohlenstoff zu wenig und ein Minimum Bleioxyd zu viel ergeben, wenigstens bei dem Versuch, wobei das Bleioxyd nicht in einem offenen Porcellanschiffchen, wie bei den Elementaranalysen, sondern in einem bedeckten Tiegel bestimmt wurde. Im ersteren Falle ist man offenbar nicht vor jedem Verluste bei der Verbrennung geschützt, und bleiben die dabei gefundenen Zahlen deshalb meist etwas unter der Wahrheit.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

I. 1,1144 Grm. lieferten 0,3465 Grm. Kohlensäure, 0,0543 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,8611 Grm. Bleioxyd und 0,0397 Grm. Blei, entsprechend 0,0945 Grm.

oder 8,48 Proc. Kohlenstoff, 0,00603 Grm. oder 0,54 Proc. Wasserstoff und 0,9039 Grm. oder 81,11 Proc. Bleioxyd.

II. Aus 1,0461 Grm der Substanz erhielt ich 0,3260 Grm. Kohlensäure und 0,0504 Grm. Wasser, während im Schiffchen 0,5481 Grm. Bleioxyd und 0,2783 Grm. Blei zurückblieben. Hiernach besteht das Salz aus 0,08891 Grm. oder 8,50 Proc. Kohlenstoff, 0,0056 Grm. oder 0,54 Proc. Wasserstoff und 0,8479 Grm. oder 81,05 Proc. Bleioxyd.

III. 1,0601 Grm. derselben hinterliessen 0,6114 Grm. Bleioxyd und 0,2320 Grm. Blei, entsprechend 0,8613 Grm. oder 81,25 Proc. Bleioxyd.

	I.	II.	III.	berechnet
Kohlenstoff	8,48	8,50	—	8,73 12 C
Wasserstoff	0,54	0,54	—	0,49 4 H
Sauerstoff	9,87	9,91	—	9,69 10 O
Bleioxyd	81,11	81,05	81,25	81,09 6 Pb O
	<u>100</u>	<u>100</u>		<u>100</u>

Um endlich jede Unsicherheit zu beseitigen und nach Möglichkeit die Bildung des kohlen-sauren Bleioxyds zu vermeiden, wendete ich bei einem neuen Versuch einen nicht so bedeutenden Ueberschufs des basischen essigsäuren Bleioxyds an, nämlich auf zwei Grammen des sauren zucker-sauren Ammoniaks nur 30 Grm. des zu dem früheren Versuch verwendeten Bleiessigs. Auch liefs ich das Kochen nur eine halbe Stunde andauern, erhielt aber die Mischung in so heftigem Wallen, dafs das Eintreten von Kohlensäure aus der Luft zwischen dem Rande der Schale und dem Deckglase hindurch nicht möglich war.

Im Uebrigen wurde das Salz wie das vorige dargestellt. Es war ebenfalls vollkommen weifs und enthielt in der That keine Spur Kohlensäure.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

I. 1,0438 Grm. lieferten 0,3342 Grm. Kohlensäure, 0,0502 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,4649 Grm. Bleioxyd und 0,3527 Grm. Blei, entsprechend 0,09115 Grm. oder 8,73 Proc. Kohlenstoff, 0,00558 Grm. oder 0,53 Proc. Wasserstoff und 0,8448 Grm. oder 80,94 Proc. Bleioxyd.

II. Aus 1,1307 Grm. erhielt ich 0,3623 Grm. Kohlen- säure, 0,0548 Grm. Wasser und 0,3009 Grm. Bleioxyd und 0,5707 Grm. Blei. Das Salz besteht also aus 0,09881 Grm. oder 8,74 Proc. Kohlenstoff, 0,00609 Grm. oder 0,54 Proc. Wasserstoff und 0,9157 Grm. oder 80,99 Proc. Bleioxyd.

III. 0,9465 Grm. hinterliessen im Tiegel geglüht 0,7270 Grm. Bleioxyd und 0,0370 Grm. Blei, entsprechend 0,7669 Grm. oder 81,02 Proc. Bleioxyd.

	I.	II.	III.	berechnet
Kohlenstoff	8,73	8,74	—	8,73 12 C
Wasserstoff	0,53	0,54	—	0,49 4 H
Sauerstoff	9,80	9,73	—	9,69 10 O
Bleioxyd	80,94	80,99	81,02	81,09 6 Pb O
	100	100		100

Aus diesen Versuchen folgt, dafs das nach Liebig's Methode dargestellte Bleisalz in der That nicht constant zusammengesetzt ist, sondern durch anhaltendes Kochen mit dem essigsauren Bleioxyd an Bleioxyd reicher, an Kohlen- stoff ärmer wird, dafs man aber nur dann ein Salz von constanter Zusammensetzung zu erhalten im Stande ist, wenn man bei der Bildung desselben das Freiwerden von Essigsäure gänzlich vermeidet. Dieses constant zusammen- gesetzte Bleisalz hat die empirische Formel  $C^{12}H^4Pb^6O^{16}$ .

Die Resultate dieser Untersuchungen führen demnach zu der Ansicht, die Zuckersäure sey eine sechsbasische Säure! Denn die Annahme, ihr Atom sey zu halbiren, und ihre Formel daher  $C^6H^5O^8$ , die des Bleisalzes  $O^6H^2Pb^3O^8$  zu schreiben, mufs verworfen werden, einmal wegen der Existenz des sauren Kali- und Ammoniaksalzes, welche auf 12 At. Kohlenstoff nur 1 At. Basis enthalten, theils weil in diesem Falle der Wasserstoff in ungerader Atomanzahl in dem Säurehydrat enthalten wäre.

Indem ich es wage die Behauptung der Sechsbasicität der Zuckersäure aufzustellen, mufs ich mich noch entschei- dener vor dem Einwurf sichern, dafs die organische Sub- stanz des sechsbasischen Bleisalzes möglicher Weise neben Zuckersäure, wenn nicht Kohlensäure und Essigsäure, deren

Abwesenheit durch Versuche erwiesen ist, so doch Zersetzungsproducte eines Theils der Zuckersäure enthalten könnte. Zwar habe ich weiter oben nachgewiesen, daß dieses Bleisalz eben so viel Kohlenstoff enthält, als in dem zu seiner Darstellung verwendeten sauren zuckersauren Ammoniak enthalten war. Allein es könnten bei der Bildung desselben die Elemente des Wassers ausgetrieben und so aus einem Theil der Zuckersäure eine neue Säure gebildet worden seyn, welche eine größere Menge Bleioxyd zu sättigen im Stande wäre.

Um diesen Einwurf gänzlich zu entkräften, mußte ich versuchen, die Menge des aus dem Bleisalz wieder zu gewinnenden Quantum Zuckersäure zu bestimmen.

Zuerst hoffte ich das Salz bei Gegenwart eines Aequivalents kohlen-sauren Kalis durch Schwefelwasserstoff zersetzen und die Zuckersäure in Form des sauren Kalisalzes wägen zu können. Allein da zu dem Ende die Säure mit etwas mehr Kali, als zur Bildung des sauren Kalisalzes erforderlich, versetzt und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft werden mußte, um dann das überschüssige Kali durch Essigsäure haltenden Alkohol ausziehen zu können, und es sich ergab, daß reines saures zuckersaures Kali, mit etwas kohlen-saurem Kali durchaus nicht bis zur Sättigung versetzt, beim Verdunsten im Wasserbade sich gelb färbte, so mußte diese Methode aufgegeben werden.

Der Versuch gelang in folgender Weise: 1,8387 Grm. des Bleisalzes wurden mit Wasser, in dem genau 0,3075 Grm. geschmolzenen kohlen-sauren Kalis aufgelöst waren, angeschüttelt und durch die Mischung Schwefelwasserstoffgas geleitet. Nach vollkommener Zersetzung des Bleisalzes wurde die nicht alkalisch reagirende Flüssigkeit filtrirt und nach Zusatz von 0,7 Grm. essigsäuren Baryts im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der vollständig farblose Rückstand wurde in Wasser vertheilt, um den überschüssig zugesetzten essigsäuren Baryt aufzulösen, und die Mischung dann mit dem dreifachen Volum starken Alkohols versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde auf einem gewogenen

Filtrum gesammelt, mit einem Gemisch von drei Volumen Alkohol und einem Volumen Wasser gewaschen, bei  $110^{\circ}\text{C}$ . getrocknet und gewogen. So erhielt ich 0,7671 Grm. zuckersauren Baryt, entsprechend 41,72 Proc. des angewendeten Bleisalzes. Nimmt man an, die Zusammensetzung des gewogenen Barytsalzes werde durch die Formel  $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{Ba}^2\text{O}^{16}$  ausgedrückt, so hätten 100 Theile des Bleisalzes 41,82 Th. davon liefern müssen.

Um mich zu überzeugen, dafs das Barytsalz wirklich gemäß jener Formel zusammengesetzt war, habe ich es analysirt. Ich lasse die Resultate der Analyse folgen.

0,3978 Grm. dieses bei  $110^{\circ}\text{C}$ . getrockneten Salzes lieferten 0,2383 Grm. Kohlensäure, 0,0848 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben neben 0,0030 Grm. Kohle 0,2264 Grm. kohlensaure Baryterde. Es besteht daher aus 0,08179 Grm. oder 20,56 Proc. Kohlenstoff, 0,00942 Grm. oder 2,37 Proc. Wasserstoff und 0,1758 Grm. oder 44,20 Proc. Baryterde.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	20,56	20,87	12 C
Wasserstoff	2,37	2,32	8 H
Sauerstoff	32,87	32,46	14 O
Baryterde	44,20	44,35	2 Ba O
	100.	100.	

Die unerwartete fast zu große Genauigkeit der Uebereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Menge des zuckersauren Baryts machte mich misstrauisch, ob nicht bei diesem Versuche ein Zufall im Spiele sey. Ich wiederholte ihn daher noch einmal mit einer neu dargestellten Probe des Bleisalzes, welche bei der Analyse die folgenden Resultate gegeben hatte.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	8,73	8,73	12 C
Wasserstoff	0,54	0,49	4 H
Sauerstoff	9,81	9,69	10 O
Bleioxyd	80,92	81,09	6 Pb O
	100.	100.	

1,0629 Grm. dieses Salzes wurden genau wie bei dem



vorigen Versuch mit Wasser, in welchem 0,1777 Grm. kohlen-sauren Kalis gelöst waren, aufs Feinste verrieben und darauf Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Zersetzung des Salzes durch die Mischung geleitet. Die von dem Niederschlage abfiltrirte, nur schwach sauer reagirende Flüssigkeit dampfte ich darauf im Wasserbade, nachdem ihr 0,4 Grm. essigsäure Baryterde zugesetzt worden waren, bis beinahe zur Trockne ab, worauf ich die Flüssigkeit mit dem dreifachen Volum absoluten Alkohols versetzte und eine Nacht stehen liess. Der Niederschlag wurde auf einem vorher sorgfältig ausgewaschenen und getrockneten Filtrum gesammelt, mit einem Gemisch von einem Theile Wasser und drei Theilen starken Alkohols gewaschen, getrocknet und gewogen. Auf diese Weise wurden 0,4502 Grm. d. h. 42,36 Proc. zuckersauren Baryts erhalten.

Dieser zweite Versuch lehrt in der That, dass die genaue Uebereinstimmung des Resultats des ersten mit der Theorie ein Zufall war. Aber auch dieser Versuch ist durchaus als eine Bestätigung dessen zu betrachten, was ich schon aus dem ersten schloss, dass nämlich die organische Substanz in dem sechsatomigen Bleisalz nur aus Zuckersäure besteht, dass es ein reines zuckersaures Salz ist. Diefs leuchtet um so klarer ein, wenn man bedenkt, dass, wenn diefs nicht wäre, man zwar weniger zuckersaure Baryterde als die Rechnung verlangt, aber entschieden nicht mehr hätte erhalten können. Der kleine Ueberschuss von 0,5 Proc. an gewonnenem Barytsalz ist daher einzig und allein durch die gewöhnlichen Fehlerquellen bedingt.

Um nun wo möglich noch eine zweite sechsbasische Verbindung der Zuckersäure zu erzeugen, wählte ich das Barytsalz, weil Liebig angiebt, dass er durch Fällung von Chlorbaryum mit neutralem zuckersauren Kali ein Barytsalz erhalten habe, welches mehr Baryt enthielt, als dem neutralen Salze entsprechen würde. Der Versuch geschah ganz auf dieselbe Weise, wie bei Darstellung des Bleisalzes, einzig mit dem Unterschiede, dass an Stelle des basisch essigsäuren Bleioxyds ein Gemisch von Chlorbaryum mit

vielm Ammoniak angewendet wurde. Das Kochen der Mischung ward so lange fortgesetzt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr bemerkbar war. Das dadurch abgeschiedene Salz wurde möglichst schnell durch Decanthiren gewaschen. Bei der Analyse zeigte sich aber, dafs es aus neutralem zuckersauren Baryt bestand.

0,381 Grm. desselben hinterliessen nämlich beim Glühen 0,2166 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,16823 Grm. oder 44,16 Proc. Baryterde. Die Formel  $C^{12}H^8Ba^2O^{16}$  verlangt 44,35 Proc. Baryt.

Bei diesem Versuch konnte sich zuerst ein basischeres Salz gebildet haben, das aber den vorhandenen Salmiak in der Kochhitze zersetzt hatte, bis das neutrale Salz gebildet war. Deshalb wiederholte ich den Versuch noch mehrmals mit Barythydratlösung an Stelle des Gemisches von Chlorbaryum und Ammoniak. Es zeigte sich, dafs zwar wahrscheinlich ein basischeres Salz gebildet wurde, das aber durch Auswaschen mit Wasser sich allmählich löste, zwar auch weifs, aber voluminöser war, als das neutrale, daher nicht decanthirt und niemals rein von kohlensaurem Baryt erhalten werden konnte, wovon es stets sogar sehr bedeutende Mengen enthielt. Dafs es ein eigenthümliches basisches Salz war, dafür spricht der Umstand, dafs es beim Waschen ausserordentlich an Volum abnahm, ohne dafs die alkalische Reaction des Waschwassers sich irgend gemindert hätte. Ja als in einem Falle nach anhaltendem Waschen nur etwa noch der zehnte Theil des Volumens des Niederschlages rückständig war, war die Reaction des Waschwassers noch immer dieselbe stark alkalische, wie zu Anfang. Ich glaube hierdurch die Existenz eines mehr als zweibasischen Barytsalzes der Zuckersäure zwar nicht erwiesen, aber doch wahrscheinlich gemacht zu haben.

Ein anderer Versuch, eine sechsatomige Verbindung der Zuckersäure im reinen Zustande zu erzeugen, hat zwar bis jetzt das gewünschte Resultat ebenfalls noch nicht ergeben. Indessen habe ich die Hoffnung des Gelingens noch nicht

aufgegeben, behalte mir daher vor, sollte dies der Fall seyn, später darüber zu berichten. Hier will ich nur den Versuch beschreiben, so weit er bis jetzt ausgeführt ist.

Bringt man ein Aequivalent des wohl getrockneten sechsbasischen Bleisalzes mit mehr als sechs Aequivalenten Iodäthyl, das in wasserfreiem Aether gelöst ist, in einem zugeschmolzenen Glasrohr zusammen, so färbt sich das weisse Salz nach längerer Zeit gelblich, doch nur so schwach, daß nur eine sehr geringe Menge Iodblei gebildet seyn kann. Bringt man das Rohr in ein Wasserbad, und erhitzt es anhaltend bis  $100^{\circ}$  C., so wird der Niederschlag intensiver gelb, so daß es scheint, als wäre er ganz in Iodblei umgesetzt. Ich liefs das Rohr drei Tage in einem bei Tage fortwährend erhitzten Wasserbad liegen. Darauf öffnete ich es, filtrirte den Aether von dem Niederschlage ab, wusch diesen mit Aether aus und verdunstete die Filtrate im Vacuum über Schwefelsäure. Es blieb jedoch nur ein geringer bräunlicher Rückstand. In der That war auch nur eine geringe Menge des Bleisalzes zersetzt worden. Denn als der Niederschlag einige Male mit Wasser ausgekocht worden war, war es fast weifs geworden, während sich aus dem erkaltenden Filtrat allerdings Iodblei in einiger Menge ausschied.

Trotz seiner geringen Menge habe ich jenen Rückstand, der zudem gewifs noch nicht rein war, was schon aus seiner Farbe zu ersehen ist, der Elementaranalyse unterworfen, wobei ich folgende Resultate erhielt.

0,0876 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure vollkommen getrockneten Substanz lieferten 0,1770 Grm. Kohlensäure und 0,0605 Grm. Wasser, entsprechend 0,04827 Grm. oder 55,10 Proc. Kohlenstoff und 0,00672 Grm. oder 7,67 Proc. Wasserstoff.

Wollte man für einen Körper von solcher Zusammensetzung eine Formel aufstellen, so würde sie  $C^{3.2} H^{2.6} O^{1.6}$  seyn können. Die des sechsatomigen Aethers müßte  $C^{3.6} H^{3.4} O^{1.6}$  seyn. Man sieht, daß der Kohlegehalt der Substanz im Verhältniß zu ihrem Sauerstoffgehalt wenigstens

weit größer ist als in dem neutralen Aether der Zuckersäure, den ich früher <sup>1)</sup> beschrieben habe. Wahrscheinlich war in der analysirten Substanz etwas des sechsatomigen Aethers neben Zersetzungsproducten desselben enthalten. Wie schon erwähnt will ich später versuchen durch passende Abänderung des Experiments diese Ansicht zur Gewissheit zu erheben.

Zwar bin ich weit entfernt, zu glauben, daß durch die vorstehenden Versuche die Constitution der Zuckersäure vollständig klar werde. Doch werfen sie entschieden ein neues Licht auf dieselbe und namentlich lehren sie, daß die Idee Liebig's, die Zuckersäure sey eine mit einem Kohlehydrat gepaarte Weinsäure oder Oxalsäure, ein Glucosid, unhaltbar ist.

Abgesehen von den schon weiter oben angeführten Gründen spricht gegen diese Ansicht auch die Zusammensetzung des sechsatomigen Bleisalzes. Man kann unmöglich annehmen, daß eine zwölf Atome Kohlenstoff enthaltende Substanz, die von ihren zehn Atomen Wasserstoff sechs gegen Metall austauschen kann, Zucker als Paarling enthalten könne.

Liebig <sup>2)</sup> scheint die Weinsäure und somit wohl auch die Zuckersäure analog den von Berthelot <sup>3)</sup> entdeckten sauren Verbindungen einiger Säuren mit Zuckerarten betrachten zu wollen. Indem aber diese entstehen, wird Wasser ausgeschieden und ihre Basicität ist geringer, als die der Säure, woraus sie entstanden sind. Niemand wird annehmen mögen, daß aus der Zuckersäure eine mehr als sechsbasische Säure unter Abscheidung von Zucker entstehen könne. Jene Analogie ist also nicht vorhanden.

Forscht man nun den Gründen nach, welche Liebig bestimmt haben, die Zuckersäure als eine mit einem Kohlehydrat gepaarte Säure anzusehen, so sind sie sämmtlich längst

1) Diese Ann. Bd. 105, S. 211.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 12\*.

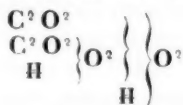
3) Ann. de Chim. et de Phys. 3. Ser., T. 54, p. 74.

bekannten Thatsachen entnommen. Obgleich die Zuckersäure sowohl, wie die Weinsäure unter der Einwirkung von erhitztem Kalihydrat in Oxalsäure und Essigsäure zerfällt, so beweist doch der Umstand, daß beide Säuren in ammoniakalischer Lösung Silber aus Silbersalzen als Metallspiegel auf Glasflächen ausscheiden, daß diese Säuren nicht als einfach mit Oxalsäure oder mit Weinsäure vereinigte Essigsäure betrachtet werden kann. Dieser von Liebig aufgestellten Behauptung stimme ich vollkommen bei. Anders verhält es sich aber mit dem zweiten Theil der Liebig'schen Ansicht. Weil Oxalsäure leicht aus beiden Säuren entstehen kann, bei Abzug der Formel dieser Säure von denen der Weinsäure und Zuckersäure als Rest aber  $C^4 H^4 O^4$  und  $C^8 H^8 O^8$  bleibt, und die Oxalsäure nicht die Fähigkeit besitzt Silbersalze als Metallspiegel zu fällen, wohl aber die Weinsäure und Zuckersäure und eben so der Traubenzucker, darum sieht Liebig diese Säuren als mit Oxalsäure oder Weinsäure gepaarte Kohlehydrate an. Man sieht leicht ein, daß dieser Schlufs sehr gewagt ist, da außer Traubenzucker eine Menge anderer Körper, namentlich die Aldehyde die Eigenschaft mit der Zuckersäure, Weinsäure und dem Traubenzucker theilen, Silbersalze in ammoniakalischer Lösung so zu zersetzen, daß sich ein Metallspiegel ausscheidet. Ich glaube, daß man mit besserem Rechte aldehydartige Bestandtheile in der Zuckersäure und Weinsäure annimmt.

Die neuere Richtung der organischen Chemie begnügt sich nicht mehr, in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale nachzuweisen, sondern sie ist bestrebt, darzuthun, daß die zusammengesetzten Radicale selbst nach gewissen eigenthümlichen Gesetzen aus andern einfachern Radicalem combinirt seyn können. Es ist gelungen, Verbindungen mancher complicirter zusammengesetzten Radicale aus Verbindungen einfacher zusammengesetzter zu erzeugen. Ich erinnere nur an die Erzeugung von Propionsäure und Essigsäure aus Kohlensäure und Aethyl- und Methylnatrium, welche Wanklyn gelungen ist. Die von mir entdeckten

Oxacetsäuren liefern ebenfalls Belege für die Substitution von Elementen innerhalb eines Radicals durch Radicale.

Am einfachsten werden diese Substitutionen erklärlich, wenn man sich der Vorstellungsweise anschliesst, welche J. Wislicenus in seinem Aufsätze »Theorie der gemischten Typen<sup>1)</sup>« dargelegt hat. Folgt man dieser Ansicht, so kann man in der Oxalsäure das Radical der Kohlensäure ( $C^2O^2$ ) annehmen, in welche nicht blofs bei der Verbrennung, sondern auch bei vielen Oxydationen auf nassem Wege die Gesamtmenge ihres Kohlenstoffgehaltes übergeht. Diefs mufs darin aber wenigstens zum Theil in Form des Wasserstofftypus enthalten seyn, weil eben erst durch Oxydation die Kohlensäure daraus gebildet wird. Deshalb glaube ich für die Oxalsäure die rationelle Formel



annehmen zu dürfen. Sie ist darnach eine dem Wassertypus angehörende Verbindung, in der ein Atom Wasserstoff durch ein einatomiges Radical vertreten ist, das aus dem zweiatomigen Carbonyl besteht, verbunden mit einem unvollkommenen Molecül, das aus dem in den einfachen Wassertypus getretenen Carbonyl gebildet ist. Der typische Wasserstoff sowohl des Haupttypus, wie des unvollkommenen Molecüls kann durch Metall vertreten werden; daher die Zweibasicität der Oxalsäure. Das Radical selbst ist ein unvollkommenes Aceton der Kohlensäure, der Wirkungswerth des zweiatomigen Carbonyls ist durch seine Combination mit dem in den einfachen Wassertypus getretenen Carbonyls auf die Hälfte reducirt, das combinirte Radical der Oxalsäure also zu einem einatomigen geworden, welches in den einfachen Wassertypus eintretend ein existenzfähiges, vollkommenes Molecül erzeugt.

Das Radical der Oxalsäure ist kein unvollkommener Aldehyd, sondern ein unvollkommenes Aceton. Eben so

1) Zeitschrift f. d. gesammten Naturwissenschaften Bd. 14, S. 96.

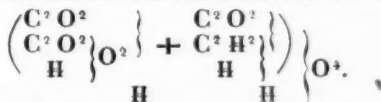
wenig wie dieses erzeugt die Oxalsäure in ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel.

Die Umwandlung der Oxalsäure durch Hitze erklärt sich leicht, wenn man das Radical der Ameisensäure ebenfalls als ein unvollkommenes Molecül, bestehend aus Carbonyl und Wasserstoff  $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}^2 \text{O}^2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\}$  betrachtet. Das außerhalb des unvollkommenen Molecüls in der Oxalsäure befindliche Carbonyl bildet mit dem typischen Sauerstoff Kohlensäure, während das unvollkommene Molecül  $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}^2 \text{O}^2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^2$  den typischen Wasserstoff an sich reißt und so Ameisensäure  $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}^2 \text{O}^2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \left. \begin{smallmatrix} \text{C}^2 \text{O}^2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^2$  bildet.

Ist die Zusammensetzung der Oxalsäure durch obige Formel auszudrücken, so gehört Debus's Glyoxylsäure die

Formel  $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}^2 \text{O}^2 \\ \text{C}^2 \text{O}^2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \left. \begin{smallmatrix} \text{C}^2 \text{O}^2 \\ \text{C}^2 \text{O}^2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \text{O}^2$  an.

Die Weinsäure liefert durch oxydirende Mittel Oxalsäure und schliesslich ebenfalls Kohlensäure, durch Schmelzen mit Kalihydrat Oxalsäure und Essigsäure. In ihr kann man daher das Radical Carbonyl aber auch das Radical der Oxalsäure präexistirend annehmen. Ich halte deshalb die folgende Formel für die rationelle der Weinsäure:



Der erste Theil der Radicalformel liefert bei dem Schmelzen der Säure mit Kalihydrat Oxalsäure, der zweite Essigsäure, indem  $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}^2 \text{O}^2 \\ \text{C}^2 \text{H}^2 \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\}$  in  $\left. \begin{smallmatrix} \text{C}^2 \text{O}^2 \\ \text{C}^2 \text{H}^3 \end{smallmatrix} \right\}$ , durch welche Formel

ich das Radical der Essigsäure ausdrücke, übergeht. Das Radical der Weinsäure ist danach ein aus zwei einatomigen Radicalen *gepaartes*. Ich brauche hier das Wort *ge-*

paartes Radical in einem ähnlichen Sinne wie Gerhard<sup>1)</sup>. Namentlich seine »durch Addition gepaarten Radicale« stehen dem, was ich kurzweg gepaartes Radical nenne, sehr nahe. Doch suche ich den Begriff noch schärfer zu fassen, als Gerhard. Die gepaarten Radicale stehen den unvollkommenen Moleculen diametral gegenüber. Während diese durch Vereinigung von zwei Radicalen (oder Elementen) von verschiedenem Wirkungswerth gebildet sind, die in irgend einen, so vielfachen Typus eintreten, als der Wirkungswerth des weniger werthigen Radicals beträgt, wodurch eine Combination zu Stande kommt, deren Wirkungswerth gleich der *Differenz* der Wirkungswerthe der beiden Radicale ist, entstehen die gepaarten Radicale durch einfache Combination (Paarung) von Radicalen so zwar, daß der Wirkungswerth der Combination gleich ist der *Summe* der Wirkungswerthe der einzelnen Radicale. Die beiden Radicale, welche man in der Weinsäure gepaart annehmen kann, sind das der Oxalsäure und ein Radical, welches dem der Glycolsäure sehr nahe steht und dem der Essigsäure gleich zusammengesetzt ist. Von letzterem unterscheidet es sich dadurch, daß es, wie das Radical der Oxalsäure, noch ein Atom Wasserstoff enthält, das leicht durch Metall ersetzt werden kann. Ich werde weiter unten den Beweis liefern, daß dieß wirklich der Fall ist. Von ersterem differirt es durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Sauerstoff. Während nämlich das Radical der Glycolsäure

durch  $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2 \text{O}^2 \\ \text{C}^2 \text{H}^2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}^2$  ausgedrückt werden kann, also das in

den einfachen Wassertypus eingetretene Radical des Methylglycols enthält, findet sich dieses Radical in dem zweiten Bestandtheil des Weinsäureradicals als unvollkommener

Aldehyd  $\left. \begin{array}{c} \text{C}^2 \text{H}^2 \\ \text{H} \end{array} \right\}$ . Diesen zweiten Theil des Weinsäureradicals möchte ich deshalb der Kürze halber mit dem Namen *Glycolaldyl* bezeichnen.

1) Gerhard Lehrbuch der org. Chem. Bd. 4, S. 643\*.



Bei der Oxydation der Weinsäure bilden sich in der That Producte, die einer solchen Combination entsprechen, namentlich Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlensäure. Offenbar wird das Glycolaldyl durch oxydirende Mittel zuerst angegriffen. Dabei geht es höchst wahrscheinlich zunächst in das Radical Glycolyl und dann dieses, wie das von Sokoloff und Strecker nachgewiesen ist, in Oxalyl über.

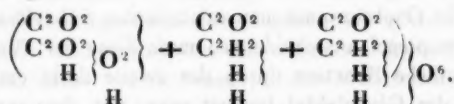
Die Bildung der Ameisensäure bei Oxydation der Weinsäure läßt sich wohl durch die Annahme erklären, daß bei dem allmählichen Uebergang des Glycolaldyls in Oxalyl ein Theil desselben mit Zuziehung eines Theils des typischen Sauer- und Wasserstoffs in Kohlensäure und Ameisensäure übergeht.

Da die Oxalsäure aus ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel ausscheidet, so muß diese der Weinsäure eigenthümliche Reaction durch das zweite darin enthaltene Radical, das Glycolaldyl bedingt seyn, von dem man, weil es einen unvollkommenen Aldehyd enthält, *a priori* vermuthen muß, daß es diese Eigenschaft besitzt. In der That reducirt schon die Glycolsäure ammoniakalische Silberlösung sehr leicht, ja so leicht, daß wenn man neutrale Lösungen eines glycolsäuren und reinen Silbersalzes mischt, die Mischung auf Zusatz nur eines Tropfens Ammoniak sofort gelb wird. Erhitzt man die Mischung zum Kochen, so wird sie schnell schwarz und ein Spiegel von metallischem Silber setzt sich auf der Glaswand ab, der sich von dem durch Weinsäure erzeugten nur durch dunklere Farbe unterscheidet, die offenbar einzig und allein durch die größere Schnelligkeit der Reduction des Silbers bedingt ist. Danach ist es nicht zu verwundern, daß Verbindungen des Glycolaldyls diese Reduction bedingen. Das Glycolyl verhält sich zum Glycolaldyl, wie das Oxalyl zum Glyoxyl. Die Glyoxylsäure bildet mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel, die Oxalsäure nicht. In der Essigsäure, deren Radical, wie schon gesagt, dem Glycolal-

dyl gleich zusammengesetzt ist, ist entschieden das Radical Methyl enthalten, wie der schöne Versuch von Wanklyn <sup>1)</sup> beweist, dessen ich schon weiter oben Erwähnung gethan habe. Ihr Radical ist ein unvollkommenes Aceton; sie scheidet daher auch aus ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel ab.

Die Zuckersäure betrachte ich nun als eine Verbindung, in der ebenfalls die Radicale Oxalyl und Glycolaldyl mit einander gepaart sind, nur in einem andern Verhältniß als in der Weinsäure. Während diese von jedem derselben ein Aequivalent enthält, sind in dem Saccharyl zwei Aequivalente Glycolaldyl mit einem Aequivalent Oxalyl gepaart.

Die Zuckersäure hat daher folgende rationelle Zusammensetzung:



Für diese Formel sprechen die Eigenschaften der Zuckersäure und ihre Verbindungen, die in jeder Hinsicht denen der Weinsäure so außerordentlich ähnlich sind. Ihre Zersetzungsweisen stehen, so weit sie bekannt sind, damit ebenfalls in Uebereinstimmung. Denn die Producte ihrer Oxydation sind ebenfalls Oxalsäure und Kohlensäure und unter Umständen auch Essigsäure. Ob dabei auch Ameisensäure entsteht, ist noch nicht dargethan aber höchst wahrscheinlich. Die Zuckersäure reducirt Silber in ammoniakalischer Lösung wie die Weinsäure. Besonders spricht aber für diese Formel die Zusammensetzung des basischen Bleisalzes der Zuckersäure, von dem weiter oben die Rede war. Ungeachtet die Zuckersäure sechs durch Blei vertretbare Atome Wasserstoff enthält, so ist ihr Radical doch nur ein dreiatomiges und in diesem Sinne dürfen wir die Zuckersäure eine dreiatomige Säure nennen. Der Umstand aber, daß das Radical selbst mehrere unvollkommene Moleküle enthält, welche in Summa noch drei andere, durch Elemente

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111, S. 234.\*

oder Radicale vertretbare Atome Wasserstoff enthalten, erklärt es, daß die Zuckersäure bei Bildung des Bleisalzes sechs Atome Wasserstoff gegen sechs Atome Blei austauschen kann.

Um diese Ansicht von der Constitution der Zucker- und Weinsäure ferner zu bestätigen, habe ich einige Versuche angestellt, die in dem Folgenden beschrieben werden sollen.

Wenn die Zuckersäure, dem Versuche, wie obiger Formel gemäß, sechs Atome Wasserstoff gegen Blei austauschen kann, so muß die Weinsäure ihrer Formel gemäß vier Atome Wasserstoff auswechseln können. Diese aus der Theorie gezogene Folgerung hat sich durch den Versuch vollkommen bestätigt.

Zur Darstellung eines vieratomigen weinsäuren Bleioxyds wendete ich die Methode an, welche mir zur Darstellung des sechsatomigen zuckersäuren Salzes gedient hatte. Zwei Grammen reiner Weinsäure wurden in heißem Wasser gelöst, mit Ammoniak nahezu neutralisirt und die kochende Lösung in eine kochende, klare Lösung überschüssigen basisch essigsäuren Bleioxyds einfiltrirt. Es bildete sich ein schneeweißer, ziemlich schwer zu Boden sinkender Niederschlag, der  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht und zuerst durch Decanthiren, zuletzt auf dem Filtrum mit ausgekochtem Wasser vollständig ausgewaschen wurde. Ungeachtet des beim Decanthiren nicht vermeidlichen bedeutenden Verlustes betrug das Gewicht des getrockneten Niederschlags fast 6,5 Grm. Wäre das Salz das zweiatomige Bleisalz gewesen, so hätten höchstens 4,73 Grm. erhalten werden dürfen; 2 Grm. Weinsäure können aber 7,47 Grm. des vieratomigen Salzes erzeugen. Das Salz enthielt nur eine Spur Kohlensäure.

Bei der Analyse des schneeweißen Bleisalzes, das im äußeren Ansehen vollkommen dem ebenso gewonnenen zuckersäuren Salze glich, und welches bei 110° C. leicht und schnell getrocknet werden konnte, erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,8147 Grm. desselben lieferten 0,5564 Grm. Blei-

oxyd und 0,0868 Grm. Blei, entsprechend 0,6499 Grm. oder 79,77 Proc. Bleioxyd.

II. 0,9830 Grm. lieferten 0,3082 Grm. Kohlensäure und 0,0388 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,7273 Grm. Bleioxyd und 0,0533 Grm. Blei. Diefs entspricht 0,08405 oder 8,55 Proc. Kohlenstoff, 0,00431 oder 0,44 Proc. Wasserstoff und 0,7847 Grm. oder 79,83 Proc. Blei.

III. 1,0337 Grm. gaben 0,3229 Grm. Kohlensäure, 0,0376 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,8172 Grm. Bleioxyd und 0,0067 Grm. Blei. Hiernach besteht das Salz aus 0,08806 Grm. oder 8,52 Proc. Kohlenstoff, 0,00418 Grm. oder 0,40 Proc. Wasserstoff und 0,8244 Grm. oder 79,75 Proc. Bleioxyd.

Dieses weinsaure Bleioxyd hat also folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	berechnet
Kohlenstoff	—	8,55	8,52	8,57 8 C
Wasserstoff	—	0,44	0,40	0,36 2 H
Sauerstoff	—	11,18	11,33	11,43 8 O
Bleioxyd	79,77	79,83	79,75	79,64 4 Pb O
	100	100	100	

Seine empirische Formel ist  $C^8 H^2 Pb^4 O^{12}$ . Dafs es kein basisch essigsaures Salz enthält, geht schon aus dem Umstande hervor, dafs in diesem Falle sein Wasserstoffgehalt im Verhältnifs zum Kohlenstoff bedeutend gröfser hätte seyn müssen. Wollte man annehmen, es bestände aus einem Gemenge von neutralem weinsauren Bleioxyd mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so würde dadurch zwar der hohe Gehalt des Salzes an Bleioxyd, aber nicht der geringe an Wasserstoff erklärbar seyn. Zwar soll nach Geiger <sup>1)</sup> und Bolle <sup>2)</sup> jedesmal bei Fällung von neutralem weinsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd jenes basische Salz mitniederfallen. Allein es entsteht freie Essigsäure. Wie kann aber basisch essigsaures Bleioxyd gleichzeitig mit freier Essigsäure in dieser Flüssigkeit erzeugt

1) Buchner, Repert f. d. Pharm. Bd. 9 (1820) S. 176.\*

2) Brandes, Archiv des Apothekervereins etc. 1827. Bd. 20, S. 1.\*

werden? Diefs kann nur dann der Fall seyn, wenn dieses basische Salz eine chemische Verbindung mit dem weinsäuren Bleioxyd eingeht. Nach den Analysen der verschiedenen Niederschläge sind sie aber nicht von constanter Zusammensetzung. Auch hat nur Geiger die Gegenwart der Essigsäure in dem Niederschlage entscheidend nachgewiesen. Er hat aber mit Pfunden Substanz operirt. Die Annahme ist daher wohl nicht zu verwerfen, seinem Bleisalz möge in Folge unvollkommenen Waschens noch essigsäures Bleioxyd beigemischt gewesen seyn. Ich glaube daher die Behauptung aufstellen zu dürfen, dafs eine Abscheidung von basisch essigsäurem Bleioxyd unter den angeführten Umständen nicht stattfindet.

Enthält nun dieses Bleisalz keine Essigsäure, so fragt sich, ob die Weinsäure darin noch unzersetzt enthalten ist. Leitet man durch Wasser, in welchem es aufgeschlämmt ist, Schwefelwasserstoff, so reagirt die von dem gebildeten Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit stark sauer. Sättigt man sie zur Hälfte mit kohlen-säurem Kali, so scheidet sich ein schwer lösliches Salz ab, welches vollkommen die Eigenschaften des sauren weinsäuren Kalis besitzt. Ich habe die Identität dieses Körpers mit dem gewöhnlichen sauren weinsäuren Kali auch durch die Analyse nachgewiesen.

Die lufttrockne Substanz verlor durch Trocknen bei 110° C. nur wenige Milligramme an Gewicht. 0,3057 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,1117 Grm. kohlen-säuren Kalis, entsprechend 0,0761 Grm. oder 24,91 Proc. Kali. Der Weinstein enthält 25,0 Proc. Kali.

Endlich hat der Versuch gelehrt, dafs die wässerige Lösung der aus dem vierbasischen Bleisalz wieder erhaltenen Weinsäure die Polarisationsebene nach rechts dreht.

Die Resultate obiger Analysen sind nicht anders erklärlich, als durch die Annahme, dafs die Weinsäure vier durch Metalle vertretbare Aequivalente Wasserstoff enthält und die aus der oben entwickelten Ansicht von der rationellen Zusammensetzung der Weinsäure erschlossene Existenz eines vieratomigen weinsäuren Bleioxyds hat sich

durch den Versuch vollkommen bestätigt. Dieser Versuch ist daher eine wichtige Stütze jener Ansicht.

Hat die Untersuchung des vierbasischen Bleisalzes der Weinsäure und des sechsbasischen der Zuckersäure ein neues Licht auf die Constitution dieser Säuren geworfen, so ist, wenn man noch andere organische Säuren in gleicher Weise in überbasische Salze überzuführen versuchen wird, ein Gleiches auch für diese zu erwarten. Eine Untersuchung in dieser Richtung ist in meinem Laboratorium bereits begonnen.

Ein anderer Versuch gründete sich auf folgende Betrachtung. Steht wirklich die Zuckersäure zur Weinsäure in solchem Verhältniß, wie die oben aufgestellten Formeln andeuten, so ist zu vermuthen, daß zwar das letzte Product der Zersetzung der Zuckersäure durch Salpetersäure vor ihrer Auflösung in unorganische Stoffe Oxalsäure ist, daß aber die Weinsäure als Zwischenproduct auftreten könne. Oxydirt sich nur das eine Atom Glycolaldyl, und verschwindet mit ihm  $\text{HO}^2$  aus der Verbindung, mit dem man es in der Zuckersäure verbunden betrachten kann, so kann Weinsäure entstehen. Man sieht leicht ein, wie die Bildung der Weinsäure auf diesem Wege die aufgestellte Ansicht von der Constitution der Wein- und Zuckersäure bestätigen würde.

Um hierüber zu entscheiden, löste ich 20 Grm. sauren zuckersauren Ammoniaks in kochendem Wasser und setzte 40 Grm. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 hinzu. Die Mischung kochte ich in einem Kolben gelinde so lange, bis die Flüssigkeit nur noch ein geringes Volum besaß und syrupartig geworden war. Nun verdünnte und sättigte ich sie mit kohlenisaurem Kali und setzte Essigsäure hinzu. Dabei schied sich eine reichliche Menge von Krystallen aus, welche alle Eigenschaften des sauren zuckersauren Kalis besaßen. Saures weinsaures Kali konnte darin nicht gefunden werden.

Im Falle nur eine geringe Menge Weinsäure gebildet worden wäre, konnte die ganze Menge derselben in der

Mutterlauge enthalten seyn, deren Menge ziemlich bedeutend war, da sich darin ziemlich viel Salpeter befand. Um dies zu prüfen, neutralisirte ich dieselbe nahezu mit kohlen-saurem Natron und versetzte sie, während sie im Kochen begriffen war, mit basisch essigsau-rem Bleioxyd. Der erhaltene Niederschlag, der nun frei von Salpetersäure war, wurde gewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit zur Hälfte mit kohlen-saurem Kali gesättigt. Die auf ein geringes Volum gebrachte Flüssigkeit setzte dunkelbraun gefärbte kleine Krystalle ab, die von der geringen Mutterlauge nach Möglichkeit getrennt und mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Beim langsamen Erkalten der concentrirten Lösung setzten sich lange nadelförmige neben kleinen körnigen Krystallen ab. Letztere wurden möglichst von ersteren gesondert, und nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Nun schieden sie sich vollkommen farblos aus, und erschienen unter dem Mikroskop durchaus wie auf dieselbe Weise erzeugte Weinsteinkrystalle. Bei der Analyse der geringen Menge des gewonnenen reinen Salzes zeigte sich, dafs es bei 100° C. nicht an Gewicht verlor, und dafs sein Kali-gehalt dem des sauren weinsauren Kalis vollkommen entsprach.

0,1474 Grm. desselben hinterliessen beim Glühen 0,0548 Grm. kohlen-sauren Kalis, entsprechend 0,03737 Grm. oder 25,35 Proc. Kali. Das saure weinsaure Kali enthält 25 Proc. Kali, das saure zuckersaure nur 19 Proc.

Die Thatsache, dafs die Zuckersäure durch anhaltende Einwirkung von Salpetersäure in Weinsäure übergeführt werden kann, bestätigt ebenfalls die theoretische Ansicht, welche ich über die Constitution dieser Säuren weiter oben aufgestellt habe. Sie kann aber nicht zur Bestätigung der Ansicht von Liebig dienen, die Zuckersäure sey ein Glucosid, weil nur eine oxydirende Säure, die Salpetersäure, nicht aber Schwefelsäure die Umwandlung derselben in Weinsäure und Oxalsäure veranlassen kann. Dagegen scheint diese Thatsache die Behauptung von Liebig zu bestätigen,

dafs die bei seinen Versuchen aus Milchzucker durch Salpetersäure erzeugte Weinsäure durch Oxydation der Zuckersäure entstanden sey. Gewifs darf man nicht zweifeln, da durch Liebig nachgewiesen ist, dafs durch Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker auch etwas Zuckersäure entsteht, dafs diese gleichzeitig durch die Salpetersäure in Weinsäure übergeführt werden kann. Allein Liebig selbst ist es nicht gelungen, bei Einwirkung von Salpetersäure auf selbst mehrere hundert Grm. Traubenzucker die Bildung von Weinsäure zu beobachten, obgleich wie ich früher nachgewiesen habe, bei diesem Procefs unter günstigen Umständen so viel Zuckersäure entsteht, dafs aus 100 Theilen Zucker 10,9 Theile chemisch reinen sauren zuckersauren Kalis gewonnen werden können. Ausserdem aber habe ich noch eine Thatsache zu erwähnen, die beweist, dafs jedenfalls nur ein kleiner, wahrscheinlich ein sehr kleiner Theil der aus Milchzucker erzeugten Weinsäure aus vorher gebildeter Zuckersäure stammt.

Bei jenem Zersetzungsprocefs des Milchzuckers bildet sich nämlich eine sehr grofse Menge Schleimsäure und nur eine sehr geringe Menge Zuckersäure. Erstere wird aber wie letztere unter dem Einflufs der Salpetersäure zu Weinsäure oxydirt, wie folgende Versuche beweisen.

Als ich 20 Grm. Schleimsäure mit Salpetersäure von dem spec. Gewicht 1,2 gemischt in einem Kölbchen 20 Stunden so schwach erhitzt hatte, dafs nur eine langsame Gasentwicklung und ein nur schwaches Aufschäumen stattfand, hinterblieb noch eine bedeutende Menge der Säure unangegriffen. Die zuletzt im Wasserbade zur Trockne gebrachte Masse wurde in Wasser gelöst, wobei noch eine kleine Menge Schleimsäure ungelöst blieb. Die Hälfte der filtrirten Flüssigkeit, welche, mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt, einen bedeutenden Niederschlag gab, von dem ein wesentlicher Theil durch Essigsäure aufgelöst wurde, die also neben Oxalsäure noch eine andere, mit Kalk eine in ammoniakalischer Flüssigkeit nicht lösliche Verbindung gebende Säure enthalten mufste, übersättigte ich wegen der



etwa noch vorhandenen Salpetersäure etwas mit kohlensaurem Kali, wobei sie sich etwas bräunte, fügte die andere Hälfte hinzu, dampfte die Lösung auf ein geringes Volum ein und versetzte sie mit soviel Essigsäure, daß sie nach dem Erkalten schwach danach roch. Schon beim Eindampfen, noch mehr auf Zusatz von Essigsäure schied sich ein fester Körper aus, der von der braunen Mutterlauge getrennt, gepreßt, und aus der wässerigen Lösung umkrystallisirt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren war er vollkommen farblos. Die gewonnene Menge des reinen Salzes war aber nur sehr gering. Beim Glühen hinterließ er fast genau so viel kohlensaures Kali, wie das saure weinsaure Kali.

0,105 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes hinterließen 0,0381 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 0,02598 Grm. oder 24,74 Proc. Kali. Der Weinstein enthält 25 Proc. Kali.

Um mich nun vollkommen zu überzeugen, daß das erhaltene Salz Weinstein war, wiederholte ich den vorigen Versuch noch einmal. In der Meinung aber, durch das anhaltende Kochen der Schleimsäure mit Salpetersäure möchte die gebildete Weinsäure immer wieder zum größten Theile zersetzt worden seyn, erhitzte ich das Gemisch immer nur wenige Stunden, dampfte es dann im Wasserbade zur Trockne ein, und zog den Rückstand mit Wasser aus. Diese Operation wiederholte ich nun viele Male und dampfte endlich die erhaltenen wässerigen Lösungen noch einmal zur Trockne ein. Den erhaltenen Rückstand löste ich in wenig kaltem Wassers zur Abscheidung eines Rests von Schleimsäure, filtrirte die Lösung, und benutzte einen kleinen Theil des Filtrats zur Prüfung auf Oxalsäure. Es fand sich darin nur eine Spur von dieser Säure. Die übrige Menge wurde nicht vollkommen mit kohlensaurem Kali gesättigt, bis zu einem geringen Volum verdunstet und nun Essigsäure hinzugefügt. Es schied sich nun eine reichliche Menge kleiner schwer löslicher Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren mit Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt wurden. Sie

besaßen alle Eigenschaften der Weinstenkrystalle. Bei der Analyse lieferten sie folgende Zahlen:

I. 0,1616 Grm. hinterließen 0,0592 Grm. kohlensauren Kalis entsprechend 0,04037 Grm. oder 24,98 Proc. Kali.

II. 0,2166 Grm. lieferten 0,1521 Grm. Kohlensäure, 0,0543 Grm. Wasser und im Schiffchen blieb ein vollkommen schwarz gefärbtes Gemisch von kohlensaurem Kali und Kohle zurück, das trotz andauernden Glühens im Sauerstoff sich nicht weiß brennen wollte und das schließlich 0,0867 Grm. wog. Beim Auflösen des kohlensauren Kalis blieben 0,0065 Grm. Kohle zurück. Hiernach enthält das Salz 0,05494 Grm. oder 25,37 Proc. Kohlenstoff, 0,00603 Grm. oder 2,78 Proc. Wasserstoff und 0,05468 Grm. oder 25,24 Proc. Kali.

	gefunden		berechnet	
	I.	II.		
Kohlenstoff	—	25,37	25,53	8 C
Wasserstoff	—	2,78	2,66	5 H
Sauerstoff	—	46,61	46,81	11 O
Kali	24,98	25,24	25,00	1 KO
	100.	100.		

Diese Zusammenstellung der Resultate zeigt, daß auch die Zusammensetzung des Salzes vollkommen mit der des Weinsteins übereinstimmt.

Nach diesen Untersuchungen ist also zwar das erste Hauptproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker Schleimsäure. Allein daraus bildet sich dann durch weitere Oxydation Weinsäure, und endlich Oxalsäure. Ein ganz ähnlicher Zersetzungsproceß findet statt, wenn an Stelle des Milchzuckers Traubenzucker angewendet wird, nur mit dem einzigen Unterschiede, daß das erste Zersetzungsproduct nicht Schleimsäure, sondern die ihr isomere Zuckersäure ist. Die ferneren Oxydationsproducte sind dieselben. Tritt bei der Oxydation des Milchzuckers auch Zuckersäure auf, so beruht dieß darauf, daß die Salpetersäure abgesehen von ihrer oxydirenden Wirkung, auch noch als Säure wirken kann. Säuren wandeln nämlich den Milchzucker

langsam in andere Zuckerarten (Traubenzucker?) um. Zwar lehren die Versuche von Dubrunfaut <sup>1)</sup> und Pasteur <sup>2)</sup>, daß das Product der Einwirkung von Säuren auf Milchsucker bei Behandlung mit Salpetersäure immer noch Schleimsäure liefert. Andererseits lehren sie aber auch, daß jenes Product je nach der Behandlungsweise verschiedene Eigenschaften haben kann, und liefern keineswegs den Beweis, daß Salpetersäure daraus neben Schleimsäure nicht auch wesentliche Mengen Zuckersäure erzeuge. Man darf daher wohl annehmen, daß indem die Salpetersäure einen großen Theil Milchsucker zu Schleimsäure oxydirt, sie einen andern kleinen in Zuckerarten umwandelt, welche durch Salpetersäure zunächst in Zuckersäure übergehen. Die gleichzeitige Bildung der Schleimsäure und Zuckersäure bei Einwirkung der Salpetersäure auf Milchsucker erklärt sich hierdurch höchst einfach.

---

X. *Bestimmung der Schwingungsrichtung des Lichtäthers durch die Polarisation des gebeugten Lichtes;*  
*von L. Lorenz.*

---

Die Frage, ob die Schwingungen des Lichtäthers senkrecht gegen die Polarisationssebene oder in derselben liegen, ist trotz ihrer großen theoretischen Bedeutung bekanntlich noch nicht entschieden. Hält man die verschiedenen Gründe zusammen, die für die eine oder die andere Annahme sprechen, so wird man nur zwei von diesen eine wesentliche Bedeutung für die Entscheidung der Frage beilegen können. Die Versuche Jamin's über die Reflexion des Lichtes von

1) *Compt. rend. T. 42 (1856) p. 228.*

2) *Compt. rend. T. 42 (1856) p. 347.*

durchsichtigen Körpern und die Polarisation des gebeugten Lichtes.

Die ersteren Versuche sind bisher nur durch die Annahme, die Schwingungen seyen senkrecht gegen die Polarisationsebene, erklärt worden. Allein der Beweis ist nicht entscheidend, weil bisher die Hypothese einer *plötzlichen* Aenderung des Brechungsverhältnisses an der Gränze der beiden Mittel allen Berechnungen zu Grunde gelegt worden ist, während man, wie ich in einer Abhandlung über die Reflexion des Lichtes beweisen werde <sup>1)</sup>, die Jamin'schen Versuche durch die Fresnel'schen Formeln für die Reflexion und Refraction des Lichtes allein vollständig erklären kann, angenommen, dafs diese Formeln für eine unendlich kleine Veränderung des Brechungsverhältnisses gültig seyen, und dafs ein allmählicher Uebergang beider Mittel stattfinde.

Es fragt sich nun, ob die Fresnel'schen Formeln für eine unendlich kleine Veränderung des Brechungsverhältnisses wirklich genau gültig sind, und ob sich die Formeln aus beiden Voraussetzungen über die Lage der Schwingungsrichtung entnehmen lassen, zwei Fragen, die ich in einer dritten Abhandlung beantworten werde.

Die Drehung der Polarisationsebene des Lichts durch Beugung führt uns einen anderen Weg zur Bestimmung der Schwingungsrichtung. Stokes hat vor mehreren Jahren den mathematischen Beweis dafür geliefert, dafs die Polarisationsebene des polarisirten Lichts durch Beugung gedreht wird. Man hat aber mit Recht einige Zweifel gegen die Richtigkeit seiner Resultate gehegt, weil er das Problem der Diffraction nur unvollständig gelöst hat, und ich habe deshalb gesucht durch andere Methoden, für welche ich in der Elasticitätslehre überhaupt die grösste Anwendung gefunden habe, die vollständige Lösung des Problems herbeizuführen.

Wenn eine Wellenbewegung eine Oeffnung in einer festen Ebene durchdringt, werden Wellen zu beiden Seiten der Ebene von der Oeffnung ausgehen. Die Bewegung in der Ebene der Oeffnung ist nicht bekannt, wogegen sie dadurch

1) Im nächsten Hefte.

bestimmt ist, daß die Summe der Componenten der einfallenden und der reflectirten Welle den Componenten der durchgelassenen Welle gleich sind, und daß die normalen und tangentiellen Druckkräfte auf beiden Seiten der Ebene, die mit der Oeffnung zusammenfällt, in jedem Punkte gleich groß sind. Es seyen die Componenten der einfallenden Welle durch  $u, v, w$ , die der durchgelassenen durch  $u_1, v_1, w_1$ , und die der reflectirten durch  $u_2, v_2, w_2$  bezeichnet. Ferner falle die Coordinatenebene ( $y, z$ ) mit der Oeffnung zusammen.

Die erstere Bedingung giebt nun für  $x = 0$

$$u + u_2 - u_1 = 0, \quad v + v_2 - v_1 = 0, \quad w + w_2 - w_1 = 0. \quad (1),$$

und mit Hülfe dieser Gleichungen erhält man leicht aus der zweiten Bedingung für  $x = 0$

$$\frac{d(u + u_2 - u_1)}{dx} = 0, \quad \frac{d(v + v_2 - v_1)}{dx} = 0, \quad \frac{d(w + w_2 - w_1)}{dx} = 0 \quad (2).$$

Sind die einfallenden Wellen Lichtwellen, so ist

$$\frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = 0,$$

und man wird den Gleichungen (1) und (2) genügen durch die Annahme

$$\frac{du_1}{dx} + \frac{dv_1}{dy} + \frac{dw_1}{dz} = 0, \quad \frac{du_2}{dx} + \frac{dv_2}{dy} + \frac{dw_2}{dz} = 0. \quad (3),$$

woraus man ersieht, daß sich keine Verdichtungswellen bilden werden.

Das Gesetz der Bewegung ist durch die Differentialgleichung

$$\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} = \frac{1}{w^2} \cdot \frac{d^2}{dt^2} \quad (4),$$

die alle Componenten befriedigen müssen, ausgedrückt, indem  $w$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit,  $t$  die Zeit bedeutet.

Diese Gleichung ist, wie man leicht ersieht, befriedigt durch den Ausdruck

$$\frac{\varphi(wt - r)}{r},$$

wo  $r = \sqrt{x^2 + (y - \beta)^2 + (z - \gamma)^2}$ , also auch durch

$$\Phi = -\frac{1}{2\pi} \int d\beta \int d\gamma \frac{\varphi(wt - r, \beta, \gamma)}{r},$$

welche Function  $\Phi$ , wenn die Integrationsgränzen sich auf die Gränzen der Oeffnung beziehen, auferdem die Eigenschaft besitzt, dafs der nach  $x$  genommene Differentialcoëfficient derselben gleich  $\varphi(wt, y, z)$  wird, wenn  $x$  von einem positiven Werthe in Null übergeht und der Punkt  $(y, z)$  sich innerhalb der Oeffnung befindet. Wenn  $x$  von einem negativen Werthe in Null übergeht, wird der Werth des Differentialcoëfficienten  $-\varphi(wt, y, z)$ , und wenn der Punkt  $(y, z)$  sich auferhalb der Oeffnung befindet, wird er Null für  $x = 0$ . Durch Differentiation nämlich des Integrals in Bezug auf  $x$ , geht  $x = 0$  als Factor ein, wodurch alle Elemente des Integrals verschwinden, die nicht zugleich  $r = 0$ , das heifst  $y = \beta$ ,  $z = \gamma$  geben. Also erhält man, wenn  $x$  positiv ist und der Punkt  $(y, z)$  sich innerhalb der Gränzen des Integrals befindet:

$$\left[ \frac{d\Phi}{dx} \right]_{x=0} = \left[ \frac{1}{2\pi} \int d\beta \int d\gamma \frac{x}{r^3} \right]_{x=0} \varphi(wt, y, z) = \varphi(wt, y, z),$$

und für  $x$  negativ

$$\left[ \frac{d\Phi}{dx} \right]_{x=0} = -\varphi(wt, y, z).$$

Führen wir nun auch andere Functionen ein  $\Psi, X, \Phi_1, \Psi_1, X_1$ , die in derselben Weise von den respectiven Functionen  $\psi, \chi, \varphi_1, \psi_1, \chi_1$  abhängig sind, wie  $\Phi$  von  $\varphi$ , und setzen wir

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= \Phi + \frac{d\Phi_1}{dx} - \frac{d(F+F_1)}{dx} \\ v_1 &= \Psi + \frac{d\Psi_1}{dx} - \frac{d(F+F_1)}{dy} \\ w_1 &= X + \frac{dX_1}{dx} - \frac{d(F+F_1)}{dz} \end{aligned} \right\} \dots \dots (5),$$

indem die Functionen  $F$  und  $F_1$  so gewählt sind, dafs

$$\frac{du_1}{dx} + \frac{dv_1}{dy} + \frac{dw_1}{dz}$$

gleich Null wird, also

$$\left. \begin{aligned} \Delta^2 F &= \frac{d}{dx} \left[ \Phi + \frac{d\psi_1}{dy} + \frac{dX_1}{dz} \right] \\ \Delta^2 F_1 &= \frac{d^2 \Phi_1}{dx^2} + \frac{d\psi}{dy} + \frac{dX}{dz} \end{aligned} \right\} \quad (6).$$

Den Componenten  $u_2, v_2, w_2$  der reflectirten Welle geben wir *dieselben Werthe* wie  $u_1, v_1, w_1$ , nur ist zu bemerken, dafs in den ersteren  $x$  immer negativ, in den letzteren positiv ist.

Nehmen wir an, was nachher bewiesen werden kann, dafs man habe

$$[F]^{x=0} = 0 \text{ und } \left[ \frac{dF_1}{dx} \right]^{x=0} \quad (7),$$

so erhalten wir mittelst (1) für  $x=0$

$$\left. \begin{aligned} u + u_2 - u_1 &= u - 2\varphi_1(wt, y, z) = 0 \\ v + v_2 - v_1 &= v - 2\psi_1(wt, y, z) = 0 \\ w + w_2 - w_1 &= w - 2\chi_1(wt, y, z) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

und mittelst (2) für  $x=0$

$$\left. \begin{aligned} \frac{d(u+u_2-u_1)}{dx} &= \frac{du}{dx} - 2\varphi(wt, y, z) = 0 \\ \frac{d(v+v_2-v_1)}{dx} &= \frac{dv}{dx} - 2\psi(wt, y, z) = 0 \\ \frac{d(w+w_2-w_1)}{dx} &= \frac{dw}{dx} - 2\chi(wt, y, z) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (9).$$

Alle Bedingungen sind hierdurch erfüllt, und die Functionen  $\varphi, \varphi_1, \psi$  u. s. w. bestimmt. Man wird nun auch ohne Schwierigkeit die Richtigkeit der Gleichungen (7) beweisen können.

Das Problem der Diffraction ist also vollständig durch die Gleichungen (5), (6), (8) und (9) gelöst. Gehen wir nun zu dem besonderen Falle über, dafs die einfallende Lichtwelle eine ebene sey, so sind die Componenten durch die folgenden Gleichungen bestimmt;

$$u = \xi C, \quad v = \eta C, \quad w = \zeta C,$$

indem

$$C = \cos k(wt - ax - by - cz)$$

$$a\xi + b\eta + c\zeta = 0, \quad a^2 + b^2 + c^2 = 1.$$

Ferner suchen wir nur die Bewegung in einem Punkte, der in sehr großem Abstände hinter der Oeffnung des Schirmes liegt, zu bestimmen. Wir nehmen also  $r$  sehr groß an, und indem wir durch  $\varrho$  den Abstand des betrachteten Punktes vom Anfangspunkte der Coordinaten bezeichnen, setzen wir

$$r = \sqrt{x^2 + (y - \beta)^2 + (z - \gamma)^2} = \varrho - m\beta - n\gamma,$$

indem

$$\varrho = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad m = \frac{y}{\varrho}, \quad n = \frac{z}{\varrho}.$$

Ferner wird  $l^2 + m^2 + n^2 = 1$  gesetzt, indem  $l, m, n$  die Cosinus der Winkel sind, die der gebeugte Strahl mit den Coordinatenaxen bildet. Man findet nun wegen (9)

$$\varphi(wt, y, z) = \frac{1}{2} ak\xi \sin k(wt - by - cz),$$

und dadurch

$$\Psi = \frac{1}{2} ak\xi S,$$

wo

$$S = -\frac{1}{2\pi\varrho} \int d\beta \int d\gamma \sin k[wt - \varrho + (m - b)\beta + (n - c)\gamma].$$

Sucht man auf diese Weise die Werthe der verschiedenen Functionen, die in (5) eingehen, so ergibt sich

$$u_1 = \frac{1}{2} k(a + l) [\xi - l(l\xi + m\eta + n\zeta)] S$$

$$v_1 = \frac{1}{2} k(a + l) [\eta - m(l\xi + m\eta + n\zeta)] S$$

$$w_1 = \frac{1}{2} k(a + l) [\zeta - n(l\xi + m\eta + n\zeta)] S.$$

Diese Ausdrücke gelten auch für die von der Oeffnung reflectirten Welle, hier ist aber  $l$  negativ. Für einen Punkt in der dem einfallenden Strahle entgegengesetzten Richtung ist zum Beispiel  $a + l = 0$ , also sind alle Componenten der Bewegung hier gleich Null.

Stokes ist zu demselben Resultate gekommen, obschon er die reflectirte Welle nicht berücksichtigt und das Problem nicht vollständig gelöst hat. Legt man eine Ebene durch den einfallenden und den gebeugten Strahl, und bezeichnet man durch  $\alpha$  den Winkel, den die Schwingungen des einfallenden Strahls mit der Normale dieser Ebene



macht, durch  $\alpha_1$  denjenigen, den die Schwingungen des gebeugten Strahls mit derselben Normale macht, und durch  $\beta$  den Beugungswinkel, so findet man nun auch leicht mit Stokes

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \cos \beta \operatorname{tg} \alpha,$$

was von der Gestalt und Stellung der Oeffnung unabhängig ist. Die Schwingungen werden also nach der Beugung durch einen verticalen Spalt oder durch ein Gitter *steiler*. Je nachdem es nun die Versuche ergeben, ob die Polarisationssebene durch die Beugung verticaler oder horizontaler wird, werden die Schwingungen parallel oder senkrecht zur Polarisationssebene stehen. Es darf indessen nicht außer Acht gelassen werden, daß mathematisch vorausgesetzt ist, der Schirm sey eine Ebene, die nicht mitschwingt und kein Licht von den Rändern reflectirt.

Die Versuche, die bisher angestellt sind, lassen die Frage noch unentschieden, denn während Stokes durch Versuche mit verticalen Glasgittern fand, daß die Polarisationssebene durch die Beugung horizontaler wurde, erhielt Holtzmann dagegen durch Versuche mit einem Rufsgitter das entgegengesetzte Resultat. Um eine endliche Entscheidung herbeizuführen, habe ich daher eine Reihe Versuche mit verschiedenen Gittern angestellt.

Das durch einen Heliostaten fixirte Sonnenlicht lasse ich durch eine Sammellinse ins Zimmer fallen. In einigem Abstände vom Brennpunkte fängt eine kleinere Linse die Strahlen auf und sendet sie fast parallel durch das an einem verticalen Theilkreise in einer Röhre befestigte polarisirende Nicol'sche Prisma. Ein Zeiger mit Nonius giebt an dem Kreise den Winkel an, den die Polarisationssebene des durchgelassenen Strahls mit dem Verticalen macht. In einem Abstände von ungefähr 7 Meter fällt das Licht auf ein verticales Gitter, das auf einem Tischchen in der Mitte eines horizontalen Theilkreises befestigt ist. Dieser Kreis ist mit einem horizontalen beweglichen Fernrohre versehen. Vor dem Objective ist ein doppeltbrechendes Prisma von Bergkrystall angebracht, das den polarisirten Strahl in zwei

gegen einander senkrecht polarisirende Strahlen theilt. Dieses Prisma läßt sich um die Axe des Fernrohrs drehen. Im Allgemeinen wird man also zwei horizontale Streifen des gebeugten Lichts von verschiedener Helligkeit im Fernrohr sehen; durch Drehung aber des Nicols oder des doppelthbrechenden Prismas können die Intensitäten der beiden Bilder einander gleich gemacht werden.

Die Versuche sind nun gewöhnlich in folgender Weise angestellt: das Nicol'sche Prisma wird gedreht bis die Polarisationsebene  $45^\circ$  mit der Verticale macht, und das Fernrohr wird so eingestellt, daß der verticale Faden des Fernrohrs durch die zwei leuchtenden Punkte geht, und der horizontale in der Mitte der beiden horizontalen Streifen des gebeugten Lichts steht. Nachdem das Fernrohr um den Winkel  $\beta$  gedreht ist, werden die beiden Streifen durch Drehung des Bergkrystalls auf gleiche Intensität gebracht; das Fernrohr wird wieder auf  $0^\circ$  zurück geführt und das Nicol nun gedreht, bis das eine Bild völlig verschwunden ist.

Ergiebt sich nun für das Nicol'sche Prisma der Winkel  $\delta$  (oder  $\delta \pm 90^\circ$  oder  $\delta + 180^\circ$ ) so ist die Polarisationsebene um  $\delta$  Grade gedreht, vorausgesetzt, daß das Licht durch die Beugung nicht elliptisch polarisirt worden sey, und wenn  $\delta$  positiv ist, so ist die Polarisationsebene horizontaler geworden.

Auch habe ich oft  $\delta$  zuerst bestimmt und nachher den Beugungswinkel  $\beta$ , für welchen die beiden Streifen gleich hell sind.

Es kann indessen ein Fehler einlaufen, auf den ich erst, nachdem ich mehrere Versuche angestellt hatte, aufmerksam geworden bin. Wenn nämlich zum Beispiel der obere Theil des Gitters ein stärkeres Beugungsbild als der untere giebt, so wird, wenn auch das Gitter das Objectiv ganz deckt, was immer der Fall war, das obere Beugungsbild zu hell. Ist nun dieses Bild horizontal polarisirt, so wird man  $\delta$  zu groß finden; ist es vertical polarisirt, so wird  $\delta$  zu klein gefunden. Zu einem vollständigen Versuche gehört daher

noch ein anderer, in dem der Bergkrystall um  $180^\circ$  gedreht wird; dann wird das Mittel der beiden Werthe von  $\delta$  der wahre Werth seyn. Berücksichtigt man dieses nicht, so kann man besonders bei Rufsgittern bedeutende Fehler begehen, und ich vermuthe, dafs es eben solche sind, deren Holtzmann sich schuldig gemacht hat. Er beobachtete nämlich mit einem Rufsgitter schon bei einer Beugung von  $20^\circ$  einen merklichen Helligkeitsunterschied der beiden vertical und horizontal polarisirten Bilder. Einen solchen wird man freilich gewöhnlich bei jedem Rufsgitter wahrnehmen, denn sie haben alle den genannten Fehler: das obere oder das untere Bild wird heller erscheinen, gleichgültig aber, wie die Polarisationsrichtung ist. Mit einem völlig genauen Gitter würde Hr. Holtzmann den kleinen Unterschied, der wirklich stattfindet, nicht beobachtet haben können.

Meine ersten Versuche stellte ich mit Goldgittern an (1000 Streifen auf den pariser Zoll). Es zeigte sich, dafs das unter  $45^\circ$  mit der Verticale polarisirte Licht nach der Beugung zwei Bilder gab, von welchen ich keins durch Drehung des Bergkrystalles zum Verschwinden bringen konnte, was sich noch deutlicher zeigte, wenn das Gitter schräg gedreht wurde. Es mufste also das gebeugte Licht entweder elliptisch polarisirt oder zum Theil in natürliches Licht verwandelt seyn. Dafs das erstere der Fall war, ersah ich daraus, dafs sich elliptisch polarisirtes Licht in geradlinig und circular polarisirtes durch Beugung verwandeln liefs. Wenn ich nämlich das unter einen Winkel  $\alpha$  polarisirte Licht durch ein Fresnel'sches Parallelepipedium gehen liefs, dessen reflectirende Flächen  $45^\circ$  mit der Verticalen machte, konnte  $\alpha$  so gewählt werden, dafs das eine Bild im Fernrohre ganz zum Verschwinden gebracht werden konnte, oder auch so, dafs die beiden Bilder beim Drehen des Bergkrystalles stets dieselben Intensitäten hatten.

Durch Messungen auf die letztere Weise überzeugte ich mich, dafs das Phänomen im Wesentlichen dasselbe ist, wie bei der gewöhnlichen Reflexion an einer polirten Metallfläche, indem die Wirkung des durch die Oeffnungen

gebeugten Lichtes verschwindend klein ist gegen diejenige des von den Rändern reflectirten.

Ich verfertigte mir nun verschiedene Rufsgitter. Geschliffene Gläser wurden durch Rauch von Kampher beruht, nachher mit einigen Tropfen Terpentinöl behandelt, wodurch der Rufs auf Glas fixirt wurde, und nur in zolllange Streifen (2, 5, 10, 16 auf einem Millimeter) auf einer Theilmaschine eingetheilt.

Mit diesen Gittern nahm ich keine elliptische Polarisation wahr. Ich fand für die verschiedenen Gitter keinen merklichen Unterschied in den Resultaten und beschränkte mich daher das Mittel aller Versuche mit allen Gittern anzugeben.

Wenn das Gitter senkrecht gegen den auffallenden Strahl war und der Rufs gegen das Fernrohr gekehrt, wie es in den Holtzmann'schen Versuchen der Fall war, so fand ich die Drehung  $\delta$  der Polarisationssebene außerordentlich gering, und ich beschränkte mich daher diese nur für einen einzigen Beugungswinkel ( $65^\circ$ ) genau zu bestimmen. Die Polarisationssebene des auffallenden Lichtes war, wie in allen folgenden Versuchen,  $45^\circ$  gegen die Verticale geneigt.

Es ergab sich nun als Mittel für  $\beta = 65^\circ$

$$\delta = 1^\circ 52'.$$

Die Polarisationssebene war also sehr wenig horizontaler geworden. Für einen größeren Werth von  $\beta$  fand ich, daß  $\delta$  kleiner wurde, was mich anfangs sehr überraschte.

Wurde das Gitter umgedreht und der Rufs senkrecht gegen den einfallenden Strahl gekehrt, so war dagegen die Drehung der Polarisationssebene in derselben positiven Richtung größer, und ich fand für  $\beta = 65^\circ$

$$\delta = 12^\circ 30'.$$

Diese Resultate stimmen also weder mit den Versuchen Holtzmann's, noch mit den nächsten Folgerungen, die aus der Theorie hervorgehen scheinen. Ich glaube in-  
desen, sie in folgender Weise erklären zu können.

Wenn das Licht zuerst durch das Glas und nachher durch das Rufsgitter geht, ist der Vorgang nahe derselbe,

wie wenn sich der Rufs im Innern des Glases befände, was man auch daraus schliessen darf, dafs keine Reflexion an der Gränze zwischen Rufs und Glas stattfindet. Die Beugung geschieht also im Innern des Glases und *nachher* wird der gebeugte Strahl gebrochen, indem er aus dem Glase heraustritt. Es sey  $\beta_1$  die Beugung im Glase ( $\beta$  die beobachtete) und  $n$  das Brechungsverhältnifs des Glases, so wird  $\sin \beta = n \sin \beta_1$  seyn. Durch die Brechung wird die Polarisationssebene wieder gedreht und sie wird *verticaler*. Angenommen nun, dafs die Schwingungen *senkrecht* gegen die Polarisationssebene seyen, so wird die durch die Beugung  $\beta_1$  bewirkte Drehung der Polarisationssebene, die wir  $\delta_1$  nennen wollen, durch die Gleichung

$$\operatorname{tg}(45 - \delta_1) = \cos \beta_1$$

bestimmt seyn. Ist also  $\delta$  die Drehung der Polarisationssebene nach der Brechung an der anderen Glasfläche, so erhält man mittelst der Fresnel'schen Formeln

$$\operatorname{tg}(45 - \delta) = \frac{\operatorname{tg}(45 - \delta_1)}{\cos(\beta - \beta_1)} = \frac{\cos \beta_1}{\cos(\beta - \beta_1)}.$$

Das mittlere Brechungsverhältnifs  $n$  wurde durch Versuche über den Polarisationswinkel bestimmt und ich fand

$$\log n = 0,18886.$$

Für  $\beta = 65^\circ$  ergibt sich nun  $\delta = 2^\circ 11'$ , was mit den Versuchen, die  $\delta = 1^\circ 52'$  ergaben, gut übereinstimmt. Dafs  $\delta$  kleiner wird, wenn  $\beta$  gröfser, was die Versuche zeigten, ergibt sich auch aus dieser Berechnung.

Ist dagegen der Rufs gegen den auffallenden Strahl gekehrt, so wird das Licht sogleich, bevor es das Glas erreicht hat, gebeugt, und geht erst nachher durch die beiden Glasflächen. Man hat dann

$$\operatorname{tg}(45^\circ - \delta) = \frac{\cos \beta}{\cos^2(\beta - \beta_1)},$$

woraus für  $\beta = 65^\circ$  sich  $\delta = 16^\circ 2' 30''$  ergibt.

Die Versuche gaben hier entschieden einen kleineren Werth, was darauf hindeutet, dafs der Vorgang nur annäherungsweise der angenommene ist, indem die Beugung des Strahls nur zum Theil auch im Innern des Glases vor

sich geht. Dieses ersieht man deutlicher, wenn das Gitter schräg unter gleiche Winkel mit dem auffallenden Strahle und der Axe des Fernrohrs gestellt wird, indem ich dann, bei einer Beugung von  $90^\circ$ ,  $\delta$  gleich  $20^\circ$  fand, und nicht  $45^\circ$ , was die Berechnung geben würde.

Man ersieht also, dafs die Vorgänge, obschon sie sehr verwickelt sind, doch im Wesentlichen eine natürliche Erklärung finden können durch die Annahme, die Schwingungen seyen senkrecht gegen die Polarisationssebene, wogegen die entgegengesetzte Annahme mit den Versuchen gar nicht in Uebereinstimmung zu bringen ist.

Um nun die Resultate weniger verwickelt und der Berechnung zugänglicher zu machen, richtete ich die Rulfsgitter in anderer Weise ein. Es wurde über die Gitter Canada-balsam geschmolzen und eine geschliffene Glasplatte darauf gedrückt, was sich leicht ohne das Gitter zu beschädigen thun liefs. Da der Balsam nahe dasselbe Brechungsverhältnifs wie das Glas hat, so kann man nun leicht die Vorgänge in Rechnung ziehen.

Die Gitter wurden so gestellt, dafs sie mit dem auffallenden Strahle und der Axe des Fernrohrs gleiche Winkel bildeten. Es zeigte sich dann, dafs die *vertical* polarisirte Componente des auffallenden Lichtes mehr *geschwächt wurde* als die horizontale, und dafs daher die Drehung der Polarisationssebene positiv war, *obschon* die Reflexion an den beiden Glasflächen die Polarisationssebene in die entgegengesetzte Richtung drehen müfste. Als Mittel vieler Versuche mit verschiedenen Gittern (2, 5, 10 Streifen auf 1<sup>mm</sup>) fand ich

$\beta =$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$	$70^\circ$	$80^\circ$	$90^\circ$	$100^\circ$
$\delta =$ beobachtet	$2^\circ 24'$	$3^\circ 0'$	$4^\circ 54'$	$6^\circ 36'$	$7^\circ 42'$	$9^\circ 6'$	$12^\circ 3'$
$\delta =$ berechnet	$2^\circ 30'$	$3^\circ 54'$	$5^\circ 37'$	$7^\circ 37'$	$9^\circ 53'$	$12^\circ 22'$	$15^\circ 0'$

wo  $\delta$  durch die Gleichungen

$$\lg(45^\circ - \delta) = \frac{\cos \beta_1}{\cos^{\frac{1}{2}}(\beta - \beta_1)}, \quad n \sin \frac{1}{2} \beta_1 = \sin \frac{1}{2} \beta,$$

berechnet ist, indem  $\frac{1}{2}\beta$  der Winkel ist, den der auffallende Strahl,  $\frac{1}{2}\beta_1$  derjenige, den der gebrochene Strahl mit der Normale des Gitters bildet, während die Beugung im Innern des Glases gleich  $\beta_1$  ist.

Man sieht, daß die Versuche recht gut mit der Berechnung übereinstimmen, doch geben sie alle eine zu kleine Drehung. Was auch der Grund dieser Abweichung seyn mag, die Versuche sprechen jedenfalls entschieden zu Gunsten der Annahme, daß die Schwingungen senkrecht gegen die Polarisationsebene sind, da im entgegengesetzten Falle der Werth von  $\delta$  negativ und viel größer seyn würde.

Ich untersuchte ferner die Beugung durch berufste Metalldrahtgitter. Wenn sie völlig schwarz und matt berufst waren, gaben sie aber ein viel zu schwaches Beugungsbild; sie wurden daher durch einen Tropfen Terpentinöl, der über die berufenen Fäden geführt wurde, glatter gemacht. Auch mußten die Gitter ziemlich fein und besonders sehr genau seyn. Einige Versuche mit einem Gitter mit 200 Drähten auf den pariser Zoll (die Dicke der Drähte war  $\frac{1}{500}$  ") das gleiche Winkel mit dem auffallenden Strahle und der Axe des Fernrohres machte, ergaben annäherungsweise folgende Resultate:

$\beta =$	25°	35°	40°	45°	50°	55°
$\delta =$	10°	16°	20°	25°	30°	35°

Die Drehung ist positiv, aber viel größer als die Berechnung giebt. Die Polarisation des gebeugten Lichtes zeigte sich indessen auch ein wenig elliptisch, woraus zu ersehen war, daß die Reflexion am Metall durch den Ruß nicht ganz beseitigt war. Als ich es versuchte das Gitter wieder zu berufen, verlor es leider etwas an Genauigkeit und wurde unbrauchbar für weitere Versuche dieser Art. Es ist mir nicht gelungen mit andern Drahtgittern zuverlässige Resultate zu erhalten; es liegen eigenthümliche Schwierigkeiten darin, die Reflexion an den Rändern zu beseitigen

und zugleich ein hinlänglich großes und scharfes Beugungsbild zu erlangen.

Die erhaltenen Resultate sind indessen nicht ohne Bedeutung, weil die zu großen Werthe von  $\delta$  leicht durch die elliptische Polarisation eine Erklärung finden können.

Nimmt man nämlich an, daß der Phasenunterschied der verticalen und der horizontalen Componenten  $A$  sey, und daß  $\delta_1$  die Drehung seyn würde, wenn keine elliptische Polarisation stattfände, so giebt eine leichte Rechnung

$$\operatorname{tg} 2\delta = \frac{\operatorname{tg} 2\delta_1}{\cos A}$$

Also wird  $\delta$  immer größer als  $\delta_1$  seyn, die Vorzeichen beider bleiben aber dieselben.

Da die Versuche  $\delta$  positiv ergaben, bestätigen sie jedenfalls das schon erhaltene Resultat: *daß die Schwingungen des Lichtäthers senkrecht gegen die Polarisationssebene sind.*

Kopenhagen den 28. Juni 1860.



**XI. Beiträge zur Kenntniss der chromatischen und monochromatischen Abweichung des menschlichen Auges; von F. Zöllner.**

Die Untersuchungen von Petit, Th. Young <sup>1)</sup>, Sömmering, Chossat, Tiedemann, Treviranus, Krause <sup>2)</sup>, Kohlrausch <sup>3)</sup>, Senff <sup>4)</sup>, Helmholtz <sup>5)</sup>, Knapp <sup>6)</sup> u. A. haben gelehrt, daß die krummen Flächen der brechenden Augenmedien nicht Rotationskörpern angehören, und daß im Allgemeinen die Gröfse der Krümmungshalbmesser in horizontaler und verticaler Richtung eine verschiedene ist.

Die hieraus für die Dioptrik des Auges sich ergebenden Erscheinungen sind, so weit mir bekannt, vorzugsweise von E. G. Fischer <sup>7)</sup>, Sturm <sup>8)</sup>, Fr. Burckhardt <sup>9)</sup> und A. Fick <sup>10)</sup> einer besonderen Aufmerksamkeit gewürdigt und nach bekannten optischen Gesetzen auf genügende Weise erklärt worden. Als einfacher und schlagender Beweis für diese sogenannte monochromatische Abweichung <sup>11)</sup> wird in der Regel ein Versuch angeführt, welchen A. Fick <sup>12)</sup> mit folgenden Worten beschreibt:

»Man zeichne zwei sich senkrecht durchkreuzende *sehr feine* schwarze Linien auf weissen Grund und bringe sie

1) *On the mechanism of the eye.* (Philos. Transact. 1801, p. 38).

2) Vergl. Zehender, Dioptrik des Auges.

3) Oken's Isis 1840.

4) Rud. Wagner's Handwörterbuch der Physiolog. Bd. III, I.

5) v. Gräfe's Archiv f. Ophthalm. Bd. I, 2, 1855.

6) Knapp, Die Krümmung der Hornhaut des menschlichen Auges. Heidelberg 1860.

7) Abhandl. d. Berlin. Acad. f. 1818 bis 1819, S. 46 bis 50.

8) *Comptes rendus T. XX*, p. 554, 761, 1238, Pogg. Ann. Bd. 65, S. 116.

9) Verh. der naturforschenden Gesellschaft in Basel 1855, S. 269 ff.

10) Zeitschrift f. rationelle Medicin, Neue Folge Bd. II, S. 83.

11) Helmholtz, physiol. Optik S. 137.

12) A. Fick. Medicinische Physik S. 328.

recht nahe vor das Auge, die eine lothrecht, die andere wagrecht gehalten. Die meisten Augen werden *ganz unzweideutig*, nur die *eine* der beiden Linien scharf sehen und bei möglichst angestrengtem Accommodationsapparat und fortgesetzter Annäherung des Objectes wird ganz constant die *eine* (entweder die lothrechte oder die wagrechte) *zuerst* anfangen undeutlich zu werden.“

Dieselbe Erscheinung beobachtet man in sehr auffallender Weise an Fig. 2, Taf. VI, bei welcher es, wie man sieht, auf besondere Feinheit der Linien nicht ankommt.

Betrachtet man diese Zeichnung mit *einem* Auge aus grösserer Entfernung und nähert dieselbe *bei gerade gerichtetem Kopfe* <sup>1)</sup> dem Beobachter, so erscheinen entweder die horizontalen oder verticalen Liniensysteme zuerst deutlich und namentlich schwärzer. Diese Linien bewahren ihre grössere Intensität bei fortgesetzter Annäherung bis zu einer gewissen Entfernung vom Auge, in welcher sämmtlich, ohne Unterschied ihrer Richtung gleich deutlich erscheinen. Bei fortgesetzter Annäherung über diesen Punkt kehrt sich aber die ganze Erscheinung um. Man sieht jetzt die vorher in der Entfernung schwärzeren Linien weniger schwarz und umgekehrt.

Alle diese Erscheinungen treten mit der grössten Deutlichkeit an der besagten Figur hervor, so dafs man dieselben auch denjenigen Personen leicht zeigen kann, welche durchaus nicht mit dergleichen Versuchen vertraut sind. Nur für auferordentlich gute Augen, bei denen die Krümmungsverschiedenheiten gering und das Accommodationsvermögen in hohem Maafse ausgebildet ist, möchten die angeführten Erscheinungen weniger deutlich wahrzunehmen seyn.

Mit Berücksichtigung der oben angedeuteten Theorie läfst sich nun aus der Richtung der deutlich oder weniger deutlich gesehenen Linien die Ebene der grössten Krümmung des Auges, und aus der bekannten Entfernung der Zeichnung vom Auge, in welcher alle Linien gleich intensiv erscheinen, die Weite des deutlichsten Sehens bestimmen.

1) So dafs die Verbindungslinie beider Augen parallel mit einer Linienrichtung der besagten Figur ist.

Liegt nämlich die Vereinigungsstrecke sämmtlicher Strahlen eines leuchtenden Punktes hinter der Netzhaut, so ist die Richtung der kleinen Axe der Zerstreuungseellipse parallel der Richtung der grössten Krümmung in den brechenden Medien. Befindet sich an Stelle des leuchtenden Punktes ein System von weissen und schwarzen Linien, deren Richtung parallel der kleinen Axe der Zerstreuungseellipse, also auch parallel der grössten Krümmung des Auges ist, so werden diese schwarzen Linien durch das stärkere Eingreifen der Zerstreuungsellipsen weniger deutlich erscheinen müssen als die hierzu senkrechten Linien, indem diese parallel der grossen Axe jener Zerstreuungsellipsen sind.

Wir gelangen also mit Berücksichtigung des Gesagten zu folgendem Satze:

*Wenn sich ein System von horizontalen und verticalen Linien in einer solchen Entfernung vom Auge befindet, dass die Vereinigungspunkte sämmtlicher Strahlen hinter die Netzhaut fallen, so entspricht die Lage der weniger deutlich oder intensiv gesehenen Linien zugleich der Lage der grössten Krümmung des Auges. Fallen dagegen die Vereinigungspunkte aller Strahlen vor die Netzhaut (hornhautwärts), so findet gerade das Umgekehrte statt.*

Ob die Vereinigungspunkte vor oder hinter der Netzhaut liegen, kann man durch einen einfachen Versuch ermitteln. Im ersten Falle muss nämlich bei fortgesetzter Annäherung der Figur eine Umkehr in der Richtung der deutlich und weniger deutlich gesehenen Linien stattfinden, im zweiten Falle dagegen muss diese Umkehr bei fortgesetzter Entfernung der Figur eintreten <sup>1)</sup>.

Die Richtung der deutlich und weniger deutlich gesehenen Linien hängt also von zwei Umständen ab:

- 1) Es werden hierbei natürlich solche Augen vorausgesetzt, bei denen die Kurz- und Fernsichtigkeit nicht eine so grosse ist, dass man überhaupt nicht mehr durch Veränderung der Entfernung des Objectes die Vereinigungspunkte von der einen auf die andere Seite der Netzhaut bringen kann. In diesem Fall müsste man für den beabsichtigten Zweck seine Zuflucht zu Convex- oder Concavgläsern nehmen.

- 1) von der Richtung der stärksten Krümmung der brechenden Medien des Auges.
- 2) von der Lage des Vereinigungsortes oder der Brennstrecke der einfallenden Strahlen in Bezug auf die Netzhaut.

Da sich nun dieser Vereinigungsort durch Anwendung von Brillengläsern verrücken läßt, so muß es möglich seyn, durch abwechselndes Vorhalten und Entfernen eines solchen Glases bald die verticalen bald die horizontalen Linien deutlicher oder schwärzer erscheinen zu lassen. Dieser Versuch läßt sich in der That sehr leicht und auf überraschende Weise anstellen, indem man ohne Mühe durch einige Versuche diejenige Entfernung der Figur findet, in welcher für ein bestimmtes Brillenglas die besagte Umkehrung stattfindet. Man wird gut thun, nicht zu schwach gekrümmte Gläser anzuwenden, indem hierdurch die Differenz der Vereinigungsweiten eine nur geringe wird. Für meine Augen genügt indessen zu diesem Versuch das Vorsetzen eines concaven Brillenglases No. 13 vollkommen.

Wird die besagte Figur in vergrößertem Maafsstabe ausgeführt, etwa von 1 Quadratfuß <sup>1)</sup>, so kann man mit Anwendung solcher Brillengläser die besprochenen Erscheinungen vielen Personen gleichzeitig zeigen, was bei Vorlesungen nicht ohne Interesse ist, da, wie ich glaube, diese Versuche für die Theorie des Sehens sehr instructiv sind.

Ich habe nach der angegebenen Methode die Augen einer großen Anzahl von Personen untersucht, ohne bis jetzt Jemand gefunden zu haben, dem nicht in irgend einer Entfernung ein Unterschied in der Intensität der verticalen oder horizontalen Linien bemerklich würde.

Bei sehr vielen dieser Personen stehen die Richtungen der stärksten Krümmung der beiden Augen senkrecht zu einander.

Bei meinen Augen ist das linke in horizontaler Richtung am stärksten gekrümmt, das rechte in verticaler. Um

- 1) Wobei natürlich die Stärke und der Abstand der Linien in demselben Verhältniß wachsen muß.

sich bei diesen Versuchen von etwaigen Ungleichheiten der Zeichnung unabhängig zu machen, thut man gut, die Figur jedesmal in zwei um  $90^\circ$  verschiedenen Lagen zu betrachten.

Alle bisher besprochenen Erscheinungen finden sowohl bei homogenem als auch bei gemischtem Lichte statt, und sind nach zahlreichen Andeutungen in der oben citirten Abhandlung Sturm's im Grunde nicht neu.

Indessen hat Fr. Burckhardt (l. c.) gezeigt, dafs hierbei auch die chromatische Abweichung eine Rolle spielt und die Zerstreuungsellipsen eines leuchtenden Punktes je nach dem Zustande der Accommodation und den Krümmungen der brechenden Medien verschieden farbig gerandet sind. Da nämlich die Vereinigungsweite der stärker brechbaren Strahlen eine kürzere ist als die der weniger brechbaren, so mufs, wie eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, eine roth gerandete Zerstreuungsfigur entstehen, wenn der Strahlenkegel an einer Stelle geschnitten wird, welche zwischen Linse und dem Vereinigungspunkte der violetten Strahlen liegt. Rückt man mit diesem zur Axe des Kegels verticalen Schnitte von der Linse aus über den Vereinigungspunkt der rothen Strahlen hinaus, so entsteht umgekehrt eine blau gerandete Zerstreuungsfigur. Dove hat gelehrt diese farbigen Ränder durch folgenden sehr einfachen Versuch sichtbar zu machen.

Betrachtet man eine Kerzenflamme durch ein *intensive gefärbtes* blaues Kobaltglas, so erscheint die Flamme in grosser Nähe vom Auge roth gerandet, in der Entfernung dagegen blau gerandet. Bekanntlich läfst ein solches Kobaltglas ausser den blauen Strahlen auch noch rothe von einer gewissen Brechbarkeit hindurch.

Da eine horizontale Zerstreuungsellipse allmählich in eine verticale übergehen kann und umgekehrt, so mufs es auf diesem Uebergange eine Zerstreuungsfigur geben, welche sich am meisten einem Kreise nähert, der jedoch mit Berücksichtigung der chromatischen Abweichung, in horizontaler und verticaler Richtung verschieden farbig gerandet

ist <sup>1)</sup>. Dieser Fall tritt in den oben angegebenen Versuchen offenbar dann ein, wenn dem Beobachter die horizontalen und verticalen Linien gleich deutlich erscheinen. Für diesen Fall kann nun aber die Farbe des Grundes, auf welchem sich die Liniensysteme befinden, nicht ohne Einfluss seyn, sondern es ist zu erwarten, daß diejenigen Farben verschwinden, welche nicht in der Färbung des Grundes oder was dasselbe ist, in der Farbe der Beleuchtung enthalten sind. Es muß also für den besagten Fall möglich seyn, die kreisähnliche Zerstreuungsfigur durch entsprechende Farbenänderung des Grundes nach Belieben in eine horizontale oder verticale Ellipse zu verwandeln und hierdurch *bei ungeänderter Accommodation*, je nach der Farbe des Grundes bald die verticalen bald die horizontalen Linien deutlich erscheinen zu lassen.

Ich fand diese Vermuthung vollkommen bestätigt, als ich Fig. 1 Taf. VI in derjenigen Entfernung, in welcher alle Linien gleich deutlich erscheinen, abwechselnd mit einem rothen und blauen Glase betrachtete. Indessen kann es vorkommen, daß in der Zwischenzeit, während das eine Glas mit dem andern vertauscht wird, der Zustand des Accommodationsapparates sich ändert und dadurch das Gelingen des Versuches erschwert wird. Um dieß zu vermeiden, ist es vortheilhaft, dem Auge beide Farben gleichzeitig, wie in Fig. 1 Taf. VI darzubieten. In derselben Entfernung, in welcher bei Fig. 1 *alle* Linien deutlich erscheinen, wird man bei Fig. 2 entweder die beiden oberen oder die beiden unteren Quadrate am schärfsten erblicken. Diese Erscheinungen treten am deutlichsten und schönsten dioptrisch auf, wenn an Stelle der in Fig. 2 angegebenen farbigen Flächen zwei ähnlich gefärbte Gläser angewandt werden, auf welchen die Liniensysteme eingätzt und mit einer undurchsichtigen Masse ausgefüllt sind.

Ob in Fig. 1 die beiden unteren oder die beiden oberen Quadrate deutlicher erscheinen, hängt wiederum lediglich von der Lage der stärksten Krümmung in dem betref-

1) Vgl. Burckhardt, l. c. S. 275.

fenden Auge ab, wie eine nähere Betrachtung sogleich zeigen wird.

Wir haben oben gesehen, daß die kleine Axe der Zerstreuungseellipse parallel der Richtung der größten Krümmung des Auges ist, vorausgesetzt, daß die Vereinigungspunkte sämtlicher Strahlen hinter die Netzhaut fallen. Zugleich muß aber auch unter dieser Voraussetzung die Zerstreuungseellipse, welches auch die Lage ihrer Axen seyn mag, stets roth gerandet seyn. Mithin wird an derjenigen Stelle, an welcher die besagte kreisähnliche Zerstreuungsfigur entsteht, die Verbindungslinie der rothen Ränder dieser Figur parallel der großen Axe der roth gerandeten Zerstreuungseellipse seyn und daher senkrecht zur Richtung der größten Krümmung stehen. *Auf rothem Grunde fällt daher die Richtung der weniger deutlich gesehenen Linien mit der Richtung der größten Krümmung des Auges zusammen.* In der angegebenen Entfernung erscheinen meinem linken Auge in Fig. 2 die beiden unteren Quadrate weniger deutlich als die beiden oberen, also auf rothem Felde die horizontalen Linien, folglich ist die Richtung der stärksten Krümmung bei diesem Auge horizontal. Bei meinem rechten Auge findet gerade das Umgekehrte statt. Diese Resultate stimmen, wie man sieht mit den oben auf andere Weise ermittelten That-sachen überein.

Die Stärke und Deutlichkeit aller bisher besprochenen Erscheinungen hängt natürlich von der Gröfse der sie bedingenden Ursachen ab, also sowohl von der Gröfse der Krümmungsdifferenzen als auch von der Stärke der chromatischen Abweichung des betreffenden Auges. Da diese Gröfsen offenbar bei verschiedenen Personen verschieden seyn werden, so kann auch nicht Jeder diese Erscheinungen mit gleicher Deutlichkeit wahrnehmen. Nichtsdestoweniger glaube ich diese einfachen Versuche ganz besonders zu optometrischen Untersuchungen empfehlen zu müssen, indem hierbei die Entfernung des deutlichsten Sehens an das plötzliche Eintreten einer ganz bestimmten Erscheinung geknüpft ist. Der Beobachter hat im vorliegenden Falle

über die Deutlichkeit von Liniensystemen zu entscheiden, welche dem Auge *gleichzeitig* dargeboten werden, während diese Vergleichen bei den mir bekannten Optometern immer zwischen Erscheinungen stattfinden, die *nacheinander* eintreten. Eine Ausnahme hiervon macht allerdings der Scheiner'sche Versuch, welchen man indessen aus sehr triftigen Gründen <sup>1)</sup> in neuerer Zeit für diese Zwecke nicht mehr in demselben Umfange anwendet, als dies früher geschah. Soll die normale Sehweite der Augen einer Person bestimmt werden, so müssen sich auch vor allen Dingen die Augen unter normalen Umständen befinden. Dies ist aber beim Durchsehen durch Röhren und dem Vorsetzen von anderen Objecten vor die Augen nicht der Fall.

Außerdem geben die mitgetheilten Versuche gleichzeitig über gewisse Eigenschaften des Auges Aufschluss, welche mir in physiologischer Beziehung nicht unwichtig zu seyn scheinen.

Schönweide im September 1860.

## XII. Ueber ein neues pseudoskopisches Bewegungsphänomen; von Dr. Sinsteden.

Die hübsche Erscheinung an dem Zeugdruck-Muster, welches Hr. F. Zöllner im 7. Heft des laufenden Jahrgangs dieser Annalen Taf. VIII, Fig. 4 mitgetheilt hat, veranlaßt mich, eine pseudoskopische wirkliche Bewegungserscheinung zu beschreiben, welche ich schon als Knabe sehr oft beobachtet und Anderen gezeigt habe. Wenn man die kreisenden Flügel einer Windmühle aus größerer Entfernung und in einen seitlichen Winkelabstande von 20 bis 30 Graden auf die Drehungsebene der Flügel eine Weile betrachtet, so fühlt man oft plötzlich wie eine Wandlung im Blick

1) Ludwig, Physiologie 2. Aufl. 1, S. 257.



und sieht dann zugleich die Mühlenflügel in entgegengesetzter Richtung wie vorhin, sich umdrehen. Die geringste Veränderung im Hinblick auf die kreisenden Flügel macht, daß man sie abwechselnd entweder vor- oder rückläufig sich drehen sieht. Man kann das Phänomen sehr sicher willkürlich hervorrufen, wenn man die aus der horizontalen Lage und in der Verkürzung gesehenen Flügel bei ihrer Erhebung in die verticale Lage aufmerksam betrachtet; fixirt man die bei der Rotation diesseits der Drehungsaxe, den Augen näher liegenden Enden der Flügel, und bemerkt dabei, daß dieselben im obern Drehungsbogen sich entfernen, so springt in demselben Momente, wo man die jenseits der Drehungsaxe, dem Auge entfernter liegenden Flügelspitzen aufmerksam fixirt, diese Drehungsrichtung in die entgegengesetzte um; man sieht jetzt die Flügel im obern Drehungsbogen auf sich zu rotiren. Zugleich glaubt man die hintere, dem Mühlenhause zugekehrte Fläche der Flügel zu sehen, wenn man im ersten Falle die vordere, vom Mühlenhause abgewandte Fläche derselben zu sehen vermeint hatte.

Die Täuschung ist zwingend; augengetübte und ungetübte, Alle sehen die Wechselung der Rotation gleich bestimmt. Hat man die Flügel oft hintereinander vorwärts- und rückwärtsläufig sich bewegen gesehen, so wird das Auge und die Vorstellungskraft so verwirrt, daß man trotz aller Mühe sich nicht mehr überzeugen kann, welche die wirkliche Umdrehung ist.

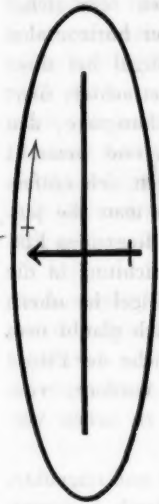
Die Ursache dieser frappanten Täuschung klärte sich mir erst auf, als ich vor etwa 40 Jahren zum ersten Mal in den Garten von *Sans-souçi* kam, und den in der Vorhalle des Japanischen Gartenhauses an der Decke gemalten, durch einen Reifen springenden, Affen sah. Dieser Affe springt, wie wohl Vielen bekannt ist, auf das Täuschendste immer auf den Beobachter zu. Stehen wir am Eingange der Halle, so sehen wir ihn uns entgegenspringen, also zum Hause heraus; nehmen wir den entgegengesetzten Stand-

punkt am Ende der Halle, an der Saalthüre, ein, so springt er wieder auf uns zu, also zum Hause hinein.

Diese sonderbaren Gesichtstäuschungen lassen sich mit wenigen Worten an der beifolgenden einfachen Zeichnung leicht erklären; sie beruhen im Allgemeinen darauf, daß wir in größerer Entfernung die Gegenstände nicht stereoskopisch, sondern als in einer Ebene liegend sehen, wie dieß neuerdings das Helmholtz'sche Telestereoskop durch den Contrast mit dem gewöhnlichen Sehen in überraschendster Weise zeigt. In der Figur ist eine Kreisscheibe mit zwei gekreuzten Stäben, schräge von der Seite gesehen, dargestellt. Nichts ist in der Zeichnung vorhanden, was uns nöthigte, entweder nur die Spitze oder nur die Fahne des horizontalen Pfeils als uns zugekehrt zu betrachten; beide sind auf der Ebene des Papiers gleichweit von unserem Auge entfernt; es ist also die Behauptung, man sehe die Pfeilspitze auf sich zugekehrt, ganz ebenso berechtigt, wie die

Behauptung man sehe die Pfeilfahne auf sich zugekehrt und die Pfeilspitze weggewendet. Beides findet statt, je nachdem man sich die Lage denken und ansehen will. Fixirt man, am besten nur mit dem rechten <sup>1)</sup> Auge, die Fahne, so tritt diese vor, die Pfeilspitze zurück, und man sieht die Scheibenfläche nach links gerichtet; fixirt man dagegen nur mit dem linken Auge die Pfeilspitze, so kehrt sich diese auf uns zu, die Fahne von uns ab, und die Scheibenfläche ist nach rechts gekehrt. Nehmen wir nun an,

- 1) Mit nur einem Auge deshalb, weil dann die, aus der Convergenz der Augenachsen hervorgehende Beurtheilung und Schätzung der Entfernung der einzelnen Punkte des Gesichtsobjects völlig aufgehoben ist. In diesem Umstande liegt auch der zureichende Grund, daß die mit beiden Augen betrachtete Matrice eines Reliefs, sogleich als das erhabene Relief selbst erscheint, sobald man das eine oder das andere Auge schließt.



dafs die Stäbe in der Scheibenebene um ihren Kreuzungspunkt immer nach einer Richtung hin rotiren und zwar so, dafs die Pfeilspitze aus ihrer horizontalen Lage nach aufwärts sich bewegt, so sehen wir nothwendiger Weise in der ersten Anschauung, wo die Pfeilspitze von uns wegge- wendet und die Scheibenebene nach links hingekehrt er- scheint, dafs die Pfeilspitze bei der angenommenen Rota- tion sich durch den obern Bogen auf uns zu bewegt, in der zweiten Anschauung, wo die Pfeilspitze auf uns zu, und die Scheibenebene nach rechts hingekehrt erscheint, dafs die Pfeilspitze sich durch den oberen Bogen von uns weg bewegt; das heifst also, wir sehen die Kreuzstäbe in der einen Anschauung vorläufig, in der zweiten rückläufig rotiren.

Um die Erscheinung zu beobachten, ist es natürlich nicht gerade nothwendig, eine Windmühle aufzusuchen; zwei einen Fufs lange,  $\frac{1}{2}$  Zoll breite, graue Pappstreifen, zum Kreuz verbunden, auf irgend eine Weise in schnellere oder ganz langsame verticale Rotation versetzt, und in schräger Richtung aus einem Abstände von 10 bis 12 Schritt beschaut, zeigen das Phänomen sehr gut.

### XIII. Ueber das Fluor in der Asche von *Lycopodium clavatum*; vom Fürsten Salm-Horstmar.

Der grofse Thonerdegehalt dieser Pflanze brachte mich auf die Vermuthung, dafs dieselbe auch Fluor enthalte. Ich suchte *nicht* vergebens und fand das Fluor nicht nur in dem Säureauszug der Asche, sondern *auch in dem Kiesel- skelett*, nachdem dasselbe sorgfältig durch Schlämmen von dem Sand befreit war.

Zur Bestimmung wurden 1756 Grm. frisches Kraut, im August gesammelt, genommen, welche bei 100° C. getrocknet, 33,5 Proc. Wasser verloren.

Durch einen besonderen Versuch fand ich, dafs 100 Grm. bei 100° getrocknetes Kraut 6 Grm. Asche geben, wenn man die gewogene Asche mit Salzsäure auszieht und den Kieselrückstand hierauf durch Schlämmen vom Sande reinigt, weil das Kieselskelett dieser Pflanze sich *nicht* durch Kochen mit kohlensaurem Natron vom Sande trennen läfst.

Die Asche von obigen 1756 Grm. frischem Kraut wurde mit Salzsäure in gelinder Wärme behandelt bis nichts übrig blieb als das Kieselskelett und Sand. Weil sich das Filter verstopfte, so wurde die Auflösung abgehoben, das Unlösliche durch Abheben mit Wasser gewaschen und *das Kieselskelett* durch sorgfältiges Schlämmen vom Sande gereinigt, wobei sich aber die gröberer Theile des Skelettes nicht vom Sand trennen liefsen, weil sie zu rasch niederfallen, was sie aber nicht schadete, weil es nur darauf ankam den gröfseren Theil des Skelettes *rein* zu erhalten. Um dieses reine Skelett auspressen zu können ohne gewöhnliche Filtration, so erreichte ich meinen Zweck dadurch, dafs ich einen kurzen hohlen Glaszylinder auf ein feuchtes Filterpapier, mit starker Unterlage von Leinwand, stellte und jenes Skelett in diesen Glaszylinder spülte und nachdem das Wasser von der Leinwand eingesogen war, den Zylinder abhob und die Masse ausprefste und schwach glühte.

Diese Masse wurde nun, weil sie etwas röthlich aussah, mit Salzsäure erwärmt, welche sich dadurch gelb färbte. Nachdem sie wieder durch Abheben gewaschen, sah sie im feuchten Zustand röthlich grau braun aus, im trocknen Zustand fast weifs.

Hiervon wurden 1,08 Grm. mit kohlensaurem Natron geschmolzen; die gut geschmolzene Masse war blafs *röthlich* mit *grün* marmorirt. In Wasser aufgeweicht und filtrirt, wurde das Filtrat reichlich mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, nach gehörigem Erwärmen die Kieselgallerte abfiltrirt, das Filtrat im Platin zur Trockenheit abgedampft, in Wasser

gelöst und filtrirt, das Filtrat mit salpetersaurem Kalk gefällt, gewaschen, das Fluorcalcium nebst dem kohlensauren Kalk abfiltrirt, geglüht, dann durch Essigsäure aller kohlensaure Kalk entfernt.

Hierdurch wurden erhalten 0,012 Grm. *Fluorcalcium*, was 0,0057 Grm. Fluor giebt.

Der Salzsäureauszug der ganzen Asche wurde durch Ammoniak im Ueberschufs gefällt, gewaschen, in der Wärme getrocknet, mit dem vierfachen Gewicht geglühten kohlensauren Natrons *stark* geglüht, wodurch die Masse an der Oberfläche blau wurde, im Innern aber braun blieb und sehr wenig Zusammenhang zeigte. Hierauf mit viel Wasser ausgelaugt und das Filtrat auf obige Weise von der Kieselerde durch kohlensaures Ammoniak und Abdampfen in Platin zur völligen Trockenheit von der Kieselerde möglichst befreit, wurde dann aus dem Filtrat das Fluor auf obige Weise als Fluorcalcium erhalten.

Dies gab 0,53 Grm. Fluorcalcium.

Da dasselbe aber noch einen Rückhalt von Kiesel enthalten konnte, so wurde es durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt und aus dem Gewicht des nach dem Glühen erhaltenen *wasserfreien kohlensauren Kalks*, die Menge des Calciums berechnet und die diesem Calcium entsprechende Menge Fluor als der wirkliche Fluorgehalt angenommen.

Ich fand auf diese Weise:

0,27 Grm. Fluor

in dem ganzen Niederschlag des Säureauszugs. Dieser Fluorgehalt kann wohl nicht als zu hoch angesehen werden, da der Auszug in der Wärme bereitet und die Flüssigkeit, aus welcher der Niederschlag durch Ammoniak erhalten war, *sehr viel* Ammoniaksalze enthielt.

### Resultate.

In dem bei 100° C. getrockneten Kraut fand ich *sechs Procent* reine Asche.

Diese enthielt *sechs Procent Kiesel-Skelett* von bräunlicher Farbe, worin nur sehr wenig in kochendem kohlensaurem Natron auflösliche Kieselerde enthalten war.

Dieses Kiesel-Skelett gab 0,15 Grm. Fluor.

Der Niederschlag aus dem Säureauszug der Asche gab 0,27 Grm. Fluor, also im Ganzen 0,33 Grm. Fluor, wonach die ganze Asche reichlich 0,4 Grm. Fluor in 100 Grm. enthielt.

Zu beachten wird seyn, dafs hier das Kiesel-Skelett etwa ein halbes Procent Fluor enthielt, was zu einer genauern qualitativen Untersuchung des Skeletts bei künftigen Aschenanalysen auffordert. (Wobei ich noch ein Beispiel anführen darf, nämlich dafs ich im Skelett des Haferstrohs *Baryt* fand.)

Ferner mufs noch bemerkt werden, dafs ich in dem oben angeführten *braunen* Rückstand, aus der mit kohlen-saurem Natron geglühten Masse des Säureauszuges der Asche, nach vollständigem Waschen, nachdem er noch feucht, mit *kalter* schwacher Salzsäure ausgezogen war, einen *weissen* Körper erhielt, zum Theil in Stückchen von der Dicke einer Linie, der sich aber in warmer Salzsäure löste und dessen Zusammensetzung mitzutheilen ich mir vorbehalte. Was sich von jenem braunen Rückstand aber in kalter Salzsäure löste, gab beim Abdampfen zur völligen Trockenheit einen bemerkenswerthen *weissen Dampf* als die trockene Masse mit Salzsäure durchfeuchtet wurde und dieses Dampfen hielt längere Zeit an und erneuerte sich wieder bei sehr gelindem Erwärmen. Ich vermuthete, dafs ein Rückhalt von *Fluor* der Grund dieses Dampfes wäre, was ich als begründet fand, denn die Reaction *auf Glas* zeigte sich als ich die trockne Masse mit concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel erwärmte, und ist hierdurch bewiesen, dafs die Methode des Glühens mit kohlen-saurem Natron, wenn viel Thonerde, Kalk und Eisen neben Fluor zugegen ist, einen Verlust an Fluor giebt, sobald man nicht den ausge-laugten Rückstand durch Anwendung der Methode mit Schwefelsäure weiter auf Fluor behandelt.

Ich hoffe, dafs diese Mittheilungen einen der Herren Chemiker veranlassen werden, die interessante Asche dieses *Lycopodiums* nach der Methode des Professor Fresenius

zu untersuchen, wo sich ein weit größer Fluorgehalt finden könnte.

Den 10. September 1860.

#### XIV. *Beitrag zur mechanischen Wärmetheorie; von Dr. Dronke in Bonn.*

1. Obschon in neuerer Zeit die wichtige Theorie über die Aequivalenz der Wärme und der mechanischen Arbeit durch viele vortreffliche Aufsätze und namentlich auch durch die Bearbeitung des gesamten Stoffes von Zeuner <sup>1)</sup> vielfach ausgebildet und auch ausgebeutet ist, so können wir doch ebensowenig die einzelnen Abschnitte als auch die ganze Theorie selbst als bereits abgeschlossen und vollendet betrachten, und diess um so weniger, als noch allzuwenige Versuche, auf die sich die ganze Theorie stützen könnte, vorliegen. Einen kleinen Beitrag zu der Theorie zu liefern, ist der Zweck der folgenden Zeilen.

2. Bezeichnet man mit  $Q$  die einem Körper zugeführte oder ihm entzogene Wärmemenge, mit  $U$  die innere und mit  $P$  die äußere Arbeit, ferner mit  $A$  das mechanische Wärmeäquivalent (der Quotient aus der geleisteten Arbeit und der verbrauchten Wärme), so ist dem mechanischen Wärme-Principe gemäß

$$A \cdot dQ = dU + dP,$$

wo  $dQ$ ,  $dU$  und  $dP$  die Differentiale der Gröfsen  $Q$ ,  $U$  und  $P$  bedeuten.

3. Betrachten wir hier nun gasförmige Körper. Die Temperatur eines solchen werde durch  $t$ , das Volumen durch  $v$ , der Druck durch  $p$  bezeichnet, wobei  $v_0$  und  $p_0$  die Werthe dieser Gröfsen für  $t = 0^\circ$  bedeuten mögen, ferner seyen  $\varphi_0$  und  $\varphi$  die specifischen Wärmen bei con-

1) Zeuner »Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie«.

stantem Drucke, resp constantem Volumen,  $a$  sey der Ausdehnungscoefficient. Alsdann hat Hr. Clausius <sup>1)</sup> gezeigt, dafs die obige Gleichung bei den permanenten Gasen übergeht in die Form:

$$dQ = \varrho \cdot dt + \frac{p_0 v_0 (1 + at)}{Av} dv.$$

Dieser Gleichung kann man noch eine andere fruchtbare Form geben, ohne dabei von permanenten Gasen, d. h. solchen auszugehen, bei denen  $\varrho$ ,  $\varrho$ , und  $a$  constant sind.

4. Wird das Volumen eines gasförmigen Körpers bei constantem Drucke  $p_0$  so geändert, dafs die Temperatur sich um  $dt$  ändert, so haben wir die Gleichung

$$A \varrho_p dt = \frac{p_0 v_0 (1 + at)}{v} dv.$$

Bei einer durch Druckänderung (bei constantem Volumen) hervorgebrachten Wärmezunahme oder Wärmeabnahme um  $dt$  findet die Beziehung statt:

$$- A \varrho \cdot dt = \frac{p_0 v_0 (1 + at)}{p} dp.$$

Denken wir uns nun eine jede Aenderung zusammengesetzt aus unendlich kleinen Aenderungen bei constantem Drucke und solchen bei constantem Volumen, so erhalten wir die Gleichung

$$\frac{A(\varrho - \varrho_p)}{p_0 v_0 (1 + at)} dt = \frac{dp}{p} + \frac{dv}{v},$$

als eine solche, die bei allen gasförmigen Körpern gilt.

Nehmen wir nun an, es seyen  $\varrho$ ,  $\varrho$ , und  $a$  constant, so folgt aus dieser Gleichung unmittelbar durch Integration:

$$pv = p_0 v_0 (1 + at) \frac{A(\varrho_p - \varrho)}{ap_0 v_0}.$$

Hieraus schliessen wir, dafs entweder die Beziehung

$$\frac{A(\varrho_p - \varrho)}{ap_0 v_0} = 1$$

statthaben mufs, oder dafs das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz nicht genau richtig ist.

1) S. d. Ann. Bd. LXXIX.



5. Aus Vergleichung der obigen Gleichung und der von Clausius aufgestellten ergibt sich unmittelbar:

$$dQ = q_r dt - \frac{p_0 v_0 (1 + \alpha t)}{A \cdot p} dp.$$

Es ist somit die bei Aenderungen des Drucks und der Temperatur verbrauchte oder erzeugte Wärmemenge als Function der beiden Größen  $p$  und  $t$  bekannt, während die frühere Gleichung solche nur als Function von  $v$  und  $t$  erkennen liefs.

6. Läßt man Gas sich ausdehnen oder comprimirt es ohne das Wärme ihm zugeführt oder die erzeugte Wärme entzogen wird, so erhält man die dabei vorkommenden Beziehungen ausgedrückt durch die Gleichungen:

$$q_r dt - \frac{p_0 v_0 (1 + \alpha t)}{A p} dp = 0$$

und

$$q_r dt + \frac{p_0 v_0 (1 + \alpha t)}{A v} dv = 0.$$

Hieraus kann man ohne weiteres auf das hierbei zwischen  $p$  und  $v$  stattfindende Verhältnifs schließen, daß

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^c = \frac{p}{p_0}$$

ist, wenn man mit  $c$  den Quotienten  $\frac{q_r}{q_v}$  bezeichnet.

7. Wenn ein Gas vom Volumen  $v_1$  bis zum Volumen  $v_2$  ausgedehnt oder comprimirt wird, so ist die geleistete oder verbrauchte Arbeit  $P$  gleich

$$\int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

Geschieht diese Compression oder Dilatation ohne Wärmeentziehung oder Wärmezuführung, so erhalten zufolge des Vorhergehenden:

$$P = \int_{v_1}^{v_2} p_0 \left( \frac{v_0}{v} \right)^c dv$$

$$= \frac{p_0 v_0^c}{c-1} \left\{ \frac{1}{v_1^{c-1}} - \frac{1}{v_2^{c-1}} \right\}.$$

Nehmen wir als untere Integrationsgränze  $v_0$  und als obere  $v_1$ , so erhält die Gleichung die Form:

$$P = \frac{p_0 v_0}{c-1} \left\{ 1 - \frac{v_0^{c-1}}{v^{c-1}} \right\}.$$

Setzt man in dieser Gleichung  $v = \infty$ , so erhält man als Maximum für die bei einer Dilatation des Gases vom Volumen  $v_0$  an geleistete Arbeit:

$$P = \frac{p_0 v_0}{c-1}.$$

Dasselbe Resultat würde man erhalten haben, wenn man die geleistete Arbeit als Function vom Drucke  $p$  aufgefasset und als obere Integrationsgränze  $p = \infty$  genommen hätte.

**XV. *Ueber die galvanische Polarisation bei unterirdisch eingegrabenen Metallplatten;***  
*von Dr. Ph. Carl.*

**B**ereits im vorigen Jahre hat sich Hr. Prof. Lamont durch die Störungen, welche in den Telegraphendrähten bei Gelegenheit von Nordlichterscheinungen beobachtet worden waren, veranlaßt gefunden, an der hiesigen Sternwarte eine eigenthümliche Einrichtung zu treffen, um etwa vorhandene Bewegungen terrestrischer Elektricität näher zu untersuchen und ihre GröÙe und Richtung zu bestimmen. Es wurden nämlich große Zinkplatten in Nord, Süd, Ost und West im Garten der Sternwarte eingegraben, und die Platten in Nord und Süd und die in Ost und West

durch Kupferdrähte verbunden, welche in den Beobachtungssaal zu Galvanometern geleitet sind. Da Hr. Prof. Lamont bei Prüfung dieser Einrichtung Wirkungen erkannt hatte, die er einer galvanischen Polarisation zuschrieb, so schien es mir zweckmäfsig, die Sache einer näheren Untersuchung zu unterwerfen und genaue Maafsbestimmungen herzustellen.

In dem Drahte, welcher zwei der oben genannten Zinkplatten verbindet, circulirt beständig ein Strom, den ich als Erdstrom bezeichnen werde, mit einer Intensität, welche sich am Galvanometer durch eine bestimmte Ablenkung kundgibt. Wird ein galvanisches Element eingeschaltet und nach einigen Minuten wieder entfernt, so sollte die Galvanometernadel sogleich auf die ursprüngliche Ablenkung zurückkommen, vorausgesetzt, dafs durch Einschaltung des Elementes keine Modification in der Leitung verursacht wurde. Ist dagegen eine galvanische Polarisation der Zinkplatten eingetreten, so wird nach dem Ausschalten des Elementes die Ablenkung gröfser als die ursprüngliche, falls der galvanische Strom die dem Erdstrome entgegengesetzte Richtung besitzt; sie ist dagegen kleiner als die ursprüngliche, wenn beide Ströme die gleiche Richtung haben.

Bei dem Versuche traten die zuletzt beschriebenen Anzeigen so unzweideutig hervor, das über das Vorhandenseyn einer Polarisation kein Zweifel mehr blieb; um nun die Gröfse der hervorgebrachten Wirkung zu messen, brauchte ich ein sehr schwaches Daniell'sches Element, welches 5 Minuten lang in die Drahtleitung eingeschaltet wurde, und erhielt damit die in den folgenden Tabellen dargelegten Zahlen. Was die einzelnen Columnen dieser Tabellen betrifft, so bedeutet *G* die Wirkung des galvanischen Stromes, *E* die Wirkung des Erdstromes und *P* die der Polarisation in Scalentheilen des Galvanometers ausgedrückt; die Wirkung der Polarisation wurde 1 Minute 30 Sekunden nach dem Ausschalten des Elementes abgelesen.

## I. Beide Ströme haben die gleiche Richtung.

$G+E$	$P$	$\frac{P}{G+E}$
129,8	3,4	0,026
129,3	3,4	0,026
123,0	2,6	0,021
108,2	2,4	0,022

## II. Beide Ströme haben die entgegengesetzte Richtung.

$G-E$	$P$	$\frac{P}{G-E}$
124,5	5,4	0,043
122,7	5,1	0,041
107,4	3,8	0,035
109,2	3,5	0,031

Aus diesen Experimenten ergibt sich, daß im Mittel die Verhältnisse  $\frac{P}{G+E} = 0,0237$  und  $\frac{P}{G-E} = 0,0375$  sind, so daß also bei entgegengesetzter Richtung des Erdstromes und des galvanischen Stromes eine stärkere Polarisation der eingegrabenen Zinkplatten stattfindet als bei gleicher Richtung dieser beiden Ströme.

Sogleich nach dem Ausschalten des Elementes war die durch die galvanische Polarisation hervorgebrachte Wirkung noch um 2 bis 3 Scalentheile größer als bei der nach 1 Minute 30 Sekunden erfolgten Ablenkung und es fand dann eine allmähliche Abnahme statt. Um das Gesetz dieser Abnahme zu zeigen, füge ich die folgende Tabelle bei:

Zeit nach dem Ausschalten des Elementes	Ablenkung der Galvano- meternadel
1 Minuten	23,0 Scalentheile
2 „	21,8 „
3 „	21,1 „
4 „	20,7 „
5 „	20,3 „
6 „	20,0 „
7 „	19,9 „
8 „	19,7 „
9 „	19,5 „
10 „	19,4 „

Am Anfange des Experimentes wurde die durch den Erdstrom hervorgebrachte Ablenkung zu 19,2 Scalentheilen abgelesen.

Die obigen Versuche enthalten zwar Nichts, was nicht mit den bekannten Gesetzen des galvanischen Stromes in Uebereinstimmung wäre; es scheint mir aber doch zweckmäßig, sie bekannt zu machen, weil sie eine einfache Erklärung gewisser Erscheinungen darbieten, welche Prof. Thomson beschrieben hat <sup>1)</sup> und die er ganz anderen Ursachen zugeschrieben zu haben scheint.

## XVI. *Von der Polarisation des Lichts durch Diffusion; von G. Govi.*

(*Compt. rend. T. LI, p. 360.*)

Die Polarisation des atmosphärischen Lichts hat längst bewiesen, daß Gase, so gut wie starre und flüssige Körper, das Vermögen besitzen, die Lichtbewegung zu polarisiren. Allein ich weiß nicht, daß man bisjetzt versucht habe, das Daseyn polarisirender Kräfte bei den Gasen durch directe Experimente nachzuweisen.

Da das polariskopische Studium des Kometenlichts mich zu der Beschäftigung mit dieser Frage geführt hatte, so kam ich auf die Idee zu untersuchen, was einem Lichtbündel geschehen würde, wenn man es eine gewisse Dicke eines gasigen Mittels, worin es reflectirbar oder diffundirbar sey, durchdringen lasse.

Ich stellte den Versuch folgendermaßen an. Durch eine runde Oeffnung im Fensterladen liefs ich ein dickes Bündel Sonnenlicht, das an dem Spiegel eines Heliostaten

1) *Report of the twenty-ninth meeting of the British Association for the advancement of Science. Transactions of the Sections pag. 26.*

reflectirt worden, in ein finsternes Zimmer treten. Dieses, grösstentheils an Metall reflectirte Licht zeigte nur schwache Spuren von Polarisation. Nun erzeugte ich in dem dunklen Zimmer durch Verbrennung von Weihrauch eine grosse Menge Rauch und sogleich schwoll das Lichtbündel zu einem grossen Cylinder an, der nach allen Seiten hin weisses Licht diffundirte. Dieses Licht, mit einem Polariskop studirt, erwies sich ziemlich nett polarisirt, selbst wenn man den Cylinder senkrecht auf seiner Axe untersuchte. Allein die Intensität der Polarisation war wirklich ausserordentlich, wenn die Richtung des Gesichtsstrahls, auf Seite der Lichtquelle, einen etwas kleinen Winkel mit der Axe des Cylinders bildete. Man würde sagen, dass in dieser Richtung das Phänomen erzeugt wäre durch einen starren oder flüssigen Körper, der auf die Aethermoleküle wirkte. Von dieser Richtung aus nahm die Polarisation merklich ab, man mochte, bei Betrachtung des Cylinders, sich der Lichtquelle nähern oder von ihr entfernen. Das von der Rauchsäule ausgehende Licht, durch Projection auf die Oeffnung gesehen, war nur schwach polarisirt.

Das eben beschriebene Phänomen hat, ausser etwa seiner Intensität, nichts ausserordentliches; allein was mir beachtenswerth für die Physiker zu seyn scheint, ist: dass das durch Diffusion polarisirte Licht nicht von einer bloßen Reflexion an Gasmolekülen herzustammen scheint, da seine Polarisations-Ebene winkelrecht ist gegen die Ebene, in welcher die Reflexion geschehen müfste. Als man nämlich den Lichtcylinder rings um seine Axe in der Richtung der Polarisationsmaxima untersuchte, fand man, dass das von ihm ausgehende Licht tangentiell zu dem Punkt der Cylinderfläche polarisirt war, gegen welchen man das Polariskop richtete. Wird die Polarisationsebene des Lichts bei den wiederholten Reflexionen an den Gastheilchen verschoben? Oder ist die Wirkung der Gase unter gewissen Umständen analog denen der brechenden Körper? Das zu entscheiden hat mir der Versuch noch nicht erlaubt.

Ich versuchte das Licht bei seinem Eintritt in das dunkle

Zimmer vollständig zu depolarisiren, indem ich es durch ein dünnes Blatt weissen Papiers gehen liess; allein die Erscheinungen waren, bis auf die Lichtstärke, ganz dieselben.

Das durch Reflexion an einem schwarzen Glase polarisirte Licht erlitt durch die Wirkung des Rauchs keine merklichen Veränderungen, und seine Polarisationssebene behielt immer die ursprüngliche Richtung.

Möglich ist, dass man, durch gehörige Regulirung der einfallenden Menge des polarisirten Lichts dahin gelangt, bei der Wirkung der Gasmoleküle eine Gränze zu finden, jenseits welcher die ursprüngliche Polarisation des Bündels die Oberhand bekommt über die Molecularkräfte des Mittels, welches das Licht zu durchdringen genöthigt ist.

Die Beziehungen, welche diese Thatsachen mit den Erscheinungen der atmosphärischen Polarisation und vielleicht auch mit der Fluorescenz und der eigenen Farbe der Körper haben können, haben mich veranlasst sie zu veröffentlichen, wie unvollständig in dieser Hinsicht meine Beobachtungen auch sind.

## XVII. *Auffindung von Baryterde im Feldspath;* *von Alexander Mitscherlich.*

(Aus einer vom Verf. mitgetheilten Broschüre.)

**W**ässrige Flusssäure ist wie das saure flusssäure Ammoniak schon früher zur Auflösung des Feldspathes angewandt worden, hat aber nach H. Rose immer einen unaufgeschlossenen Rückstand gelassen, der sich erst nach öfterer Wiederholung der Operation vollständig löste. Ich goß etwa 20 CC. von einer Flusssäure, die 50 Proc. Fluorwasserstoffsäure enthielt, und die auch zu den übrigen Versuchen angewendet wurde, zu  $1\frac{1}{2}$  Grm. Feldspath, und erhielt unter Aufbrausen, Spritzen und starkem Erwärmen eine volumi-

nöse Masse, die, mit Schwefelsäure versetzt, ebenfalls einen Rückstand gab, der bei Wiederholung der Operation sich sehr wenig löste. Um das Spritzen zu vermeiden verdünnte ich die Flusssäure und erhielt, indem ich das Ganze erwärmte, eine fast klare Auflösung. Ein geringer flockiger Rückstand zeigte mir, daß der Feldspath zwar vollständig aufgeschlossen war, aber daß sich auch zugleich ein unlöslicher Körper gebildet hatte. Um diesen zu entfernen, dampfte ich die Flüssigkeit ab und setzte Schwefelsäure hinzu. Statt des flockigen bildete sich ein weißer, schwerer Niederschlag. Dieser löst sich in concentrirter Schwefelsäure und scheidet sich bei Zusatz von wenig Wasser als schweres, weißes Pulver aus, das unter dem Mikroskop untersucht, aus rhombischen Prismen besteht. Viel Wasser löst ihn nicht im geringsten. Durch Glühen mit kohlen-sau-rem Natron erhielt ich ein unlösliches kohlen-saures Salz, das, mit Salpetersäure zersetzt, beim Verdampfen der Lösung als salpetersaurer Baryt in regulären Octaëdern krystallisirte, und das, mit Salzsäure übergossen und mit Alkohol versetzt, keine röthliche Flamme beim Abbrennen desselben gab.

Im Feldspath von Hohenfels in der Eifel fand ich 1,37 Proc. in dem von Rieden 2,33 Proc., in dem von Kempnich 0,79 Proc.; in dem von Rockeskill 1,37 Proc. und im Adular vom Gotthardt 0,45 Proc. Baryterde.

Ich mache diese Thatsache nicht ohne Bedenken bekannt, da die Feldspäthe bereits von so bedeutenden Chemikern untersucht sind, obgleich ich die angewandten Reagentien, namentlich die zuweilen durch Baryterde verunreinigte Salzsäure auf das sorgfältigste geprüft habe.